B.V. IOFFE

REFRACTOMETRIE PENTRU CHIMIȘTI

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

B. V. IOFFE

REFRACTOMETRIE PENTRU CHIMIȘTI

TRADUCERE DIN LIMBA RUSĂ



EDITURA TEHNICĂ
BUCUREȘTI, 1958

Scanned with OKEN Scanner

Lucrarea conţine expunerea bazelor teoriei şi construcţiei diferitelor tipuri de refractometre cu unghi limită de reflexie internă totală. Se descriu detaliat o serie de tipuri noi de refractometre, în special sovietice.

Se acordă o atenţie deosebită tehnicii măsurării şi verificării aparatelor. Se expun posibilităţile de aplicare a analizei refractometrice în diversele domenii ale chimiei şi în tehnică.

În lucrare sînt date numeroase tabele cu indicii de refracţie ale celor mai importante substanţe şi soluţii, precum şi tabelele refracţiilor atomice şi a legăturilor.

Manualul este destinat studenţilor, aspiranţilor, cercetătorilor ştiinţifici şi personalului din laboratoarele industriale din ramurile chimiei, petrolului, alimentară etc.

Cartea poate servi şi ca manual didactic pentru cursuri şi lucrări practice de analiză fizico-chimică.

Б. В. ИОФФЕ

РУКОВОДСТВО ПО РЕФРАКТОМЕТРИИ ДЛЯ ХИМИКОВ

Издательство
Ленинградского Университета
1956

PREFAȚĂ

Lucrarea lui B. V. Ioffe constituie prin conținutul ei un ajutor important pentru chimiștii din R.P.R.

După o definire a constantelor refractometrice și expunerea metodei de determinare a indicelui de refracție prin unghiul limită, autorul descrie schematic, dar în general suficient, refractometrele des utilizate și prezintă aplicațiile refractometriei în cercetările chimice. Domeniul de aplicații al metodei refractometrice este foarte larg, iar numărul de aparate existente în laboratoarele noastre este deosebit de mare și a crescut mai ales în ultimii ani, o dată cu avîntul industriei chimice a R.P.R.

Refractometrul de imersie Zeiss, utilizat des, este descris numai în linii mari. Pentru ca traducerea în limba romînă a cărții lui Ioffe să constituie un ajutor prețios pentru chimiștii care folosesc acest aparat, Editura Tehnică a găsit potrivită introducerea unei completări a datelor generale existente în ediția în limba rusă. Astfel, manualul va putea fi folosit ca o carte de practică de laborator.

În completarea alcătuită de un colectiv de specialiști ai Editurii s-a insistat asupra metodei de etalonare și de manipulare a aparatului.

De asemenea, s-a introdus și un capitol succint de interferometrie, care începe cu o scurtă expunere a principiilor de optică fizică referitoare la interferență și conține o descriere a interferometrului Zeiss, utilizat în laboratoarele noastre de cercetări și de uzină. Metoda interferometrică este mult mai precisă decît metoda refractometrică, necesită cantități mici de substanță și se poate aplica la faze; are un domeniu larg de nenumărate și variate aplicații în tehnică și în cercetarea științifică, dintre care se pot indica: determinarea purității gazelor, determinarea bioxidului de carbon în gazele de ardere, analiza clorului, determinarea amestecurilor explozive, determinarea apei în hidrocarburi.

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Măsurarea indicilor de refracție se folosește în chimie pentru rezolvarea celor mai variate probleme de analiză cantitativă, pentru identificarea și aprecierea purității substanțelor și totodată pentru stabilirea structurii moleculelor și naturii soluțiilor. Din această cauză refractometrele au devenit de mult aparate obligatorii pentru laboratoarele de cercetare și industriale.

Totuși în literatura tehnică aproape n-au existat pînă în ultima vreme îndreptare speciale, suficient de amănunțite, referitoare la măsurători refractometrice. Această lipsă a fost în oarecare măsură completată prin traducerea cărții lui Weissberger « Metode fizice în chimia organică », care conține un capitol vast și foarte prețios referitor la refractometrie [1]. *Unele părți ale acestui capitol sînt însă învechite, deoarece tratează insuficient de complet aplicațiile refractometriei și lipsește descrierea unor serii de aparate folosite în laboratoare.*

Dintre numeroasele metode de măsurare a indicelui de refracție, cea mai mare importanță pentru chimiști o prezintă metoda unghiului limită de reflexie internă totală. În acest manual, autorul a considerat posibilă limitarea la descrierea refractometrelor cu unghi limită, deoarece aceste aparate au căpătat o răspîndire foarte largă și se folosesc mult mai des decît refractometrele de alte tipuri.

Manualul se adresează unui cerc larg de cititori — chimiști. În afară de expunerea principiilor generale ale refractometriei în care se folosește unghiul limită și a tehnicii măsurătorilor, sînt de asemenea tratate mărimile necesare în legătură cu constantele refractometrice și utilizarea lor în diferitele domenii ale chimiei, în analiza tehnică și biochimică.

În decursul celor 25 ani, care au trecut de la editarea « Manualului enciclopedic tehnic », în literatura sovietică nu s-au publicat date informative suficient de amănunțite și actuale cu privire la refractometrie. De aceea, autorului i s-a părut util să completeze lucrarea de față cu tabelele indicilor de refracție a apei, a lichidelor organice și a soluțiilor celor mai importante substanțe cu valoare tehnică.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de aceasta, s-au anexat tabele amănunțite cu refracțiile legăturilor și refracțiile atomice utilizate în chimia organică, întocmite pe baza celor mai recente date.

În bibliografia recomandată, un loc mai important îl ocupă lucrările în legătură cu tehnica măsurătorilor prin metoda unghiului limită și cu analiza surselor posibile de erori. Totuși, lista bibliografică referitoare la aplicațiile refractometriei în chimie conține numai sursele esențiale și cele mai noi, necesare pentru o primă cunoaștere a obiectului.

B. V. IOFFE

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

Indicele de refracţie face parte dintre puţinele constante fizice care se pot măsura cu o precizie foarte mare într-un timp minim, avînd la dispoziţie doar o cantitate mică de substanţă.

Refractometrele descrise în această carte permit să se determine indicele de refracţie cu o precizie de ordinul $10^{-4}-10^{-5}$, adică pînă la 0,01% şi chiar 0,001% din valoarea măsurată. Pentru aceasta sînt necesare numai 0,05—0,5 g substanţă şi tot modul de lucru se reduce la citirea pe scară şi la un calcul simplu.

Timpul necesar pentru efectuarea unei măsurători variază (în funcţie de tipul refractometrului şi de precizia cerută) de la cîteva minute pînă la cîteva zeci de minute.

Prin utilizarea metodelor interferometrice, bazate pe deplasarea imaginii, şi a unei serii de alte metode a căror expunere depăşeşte cadrul prezentului manual, se poate mări uşor precizia absolută a măsurătorilor refractometrice pînă la $10^{-7}-10^{-8}$, micşorînd totodată cantitatea de substanţă necesară pînă la cîteva fracţiuni de miligram.

Îmbinarea deosebit de preţioasă a preciziei înalte, a simplicităţii tehnice şi a accesibilităţii, au asigurat refractometriei o întrebuinţare largă, ca una din cele mai importante metode fizice de analiză chimică.

Măsurarea indicelui de refracţie permite stabilirea directă a concentraţiei soluţiilor binare. În acest scop se folosesc formule de calcul empirice şi grafice, deoarece indicii de refracţie ai soluţiilor nu pot fi calculaţi deocamdată teoretic, cu gradul necesar de precizie.

Îmbinarea măsurătorilor refractometrice cu determinarea altor proprietăţi fizice sau cu o transformare chimică a substanţei de cercetat permite să se analizeze sisteme ternare şi mai complexe şi să se determine astfel compoziţia multor produse industriale şi biologice importante.

Afară de indicele de refracţie, în chimie se utilizează o serie de funcţiuni mai complexe, ca diferitele expresii ale dispersiei refracţiei şi felurite formule de refracţie specifică şi moleculară. Fiecare din aceste valori are caracteristicile ei de care trebuie să se ţină seama la folo-

Scanned with OKEN Scanner

sirea lor în practică. Astfel, de exemplu, analiza refractometrică precisă a sistemelor *binare* se bazează de obicei pe utilizarea indicilor de refracție; folosirea în acest scop a dispersiei refracției sau a refracției specifice este inutilă. În același timp, dispersia și refracția specifică se folosesc cu succes la analiza amestecurilor complexe de hidrocarburi, unde numai măsurarea indicelui de refracție este insuficientă. Indicele de refracție constituie un criteriu de bază pentru puritatea unei substanțe, refracția moleculară și dispersia fiind însă prea puțin utile în acest scop. Tocmai aceste constante din urmă sînt însă deosebit de adecvate pentru determinarea structurii combinațiilor organice prin metoda refractometrică.

Refracția moleculară depinde direct de polarizabilitatea ionilor și a moleculelor, adică de capacitatea straturilor lor electronice de a se deforma într-un cîmp electric exterior sau în cîmpul electric al altor ioni și molecule. Deformabilitatea straturilor electronice, prin urmare și refracția moleculară, constituie un criteriu important care caracterizează multe proprietăți fizice și chimice ale unei substanțe.

La combinațiile organice într-o serie omologă, se constată o variație regulată a refracției moleculare și a dispersiei în funcție de compoziție și structură. Aceste regularități permit folosirea refractometriei la clasificarea și determinarea structurii combinațiilor organice.

Datorită simplicității și accesibilității metodelor refractometrice, acestea și-au păstrat importanța pînă în prezent în domeniul chimiei organice, cu toată dezvoltarea impetuoasă a spectroscopiei moleculare și a altor metode fizice de determinare a structurii combinațiilor organice.

Cu toată varietatea și valoarea practică a metodelor refractometrice în chimie, trebuie avut în vedere că utilizarea lor este îndreptățită numai în cazurile în care ele nu dau numai soluția cea mai simplă, dar și suficient de fundamentată și univocă a problemei date. Astfel, de exemplu, la studierea formării combinațiilor complexe în soluție, precizia înaltă a determinărilor refractometrice nu poate compensa întotdeauna insuficiența cunoștințelor actuale despre variația complicată a indicelui de refracție al soluțiilor, în funcție de natura componentelor și de interacțiunea lor. O serie de cercetători, atrași de comoditatea și precizia măsurătorilor refractometrice, au încercat să folosească refractometria pentru aprecierea caracterului interacției componentelor la formarea soluțiilor; studiind însă premizele multor lucrări de acest fel trebuie considerat că concluziile lor sînt insuficient de argumentate. În domeniul studiului soluțiilor, metodele refractometrice pot ocupa în prezent doar un rol secundar, ca mijloace de cercetare auxiliare.

Pe de altă parte, folosirea pe scară redusă a metodelor refractometrice în unele domenii speciale ale chimiei, pînă în ultimul timp, nu înseamnă lipsa de perspectivă a folosirii refractometriei în aceste

domenii. În legătură cu acest fapt se pot menționa lucrările interesante publicate recent, referitoare la determinarea configurației combinațiilor complexe, care deschid noi posibilități în folosirea refractometriei în chimia anorganică.

O condiție importantă pentru folosirea fructuoasă a metodelor refractometrice, în afară de utilizarea rațională a acestor metode, este și alegerea corectă a aparatelor pentru măsurarea refracției luminii conform posibilităților lor tehnice. Oricît de simplă ar fi tehnica măsurătorilor refractometrice, rezultate într-adevăr precise și sigure pot fi obținute numai de către un cercetător care cunoaște bine construcția aparatelor și teoria metodelor folosite.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

Constante refractometrice

1. Indicele de refracţie [I, 2]

Dacă o rază de lumină străbate suprafaţa de separare a două medii omogene transparente *1* şi *2* (fig. 1), atunci direcţia razei se schimbă conform *legii refracţiei* stabilită încă la începutul secolului al XVII-lea. Conform legii refracţiei luminii, raportul dintre sinusurile unghiului de incidenţă (i_1) şi unghiului de refracţie (i_2) are o valoare constantă:

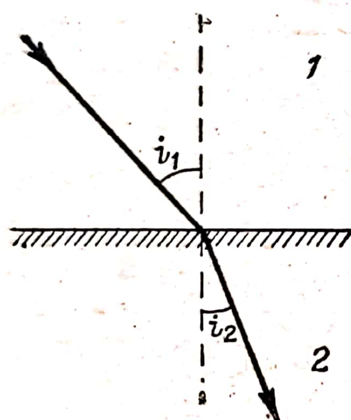


Fig. 1. Refracţia unei raze la suprafaţa de separaţie a două medii transparente.

$$\frac{\sin i_1}{\sin i_2} = n_{21} \qquad (I, 1)$$

Constanta n_{21} poartă denumirea de *indice* (*sau coeficient*) *de refracţie relativ* al celei de a doua substanţe în raport cu prima.

Teoria ondulatorie a luminii stabileşte o relaţie simplă între indicele de refracţie şi viteza de propagare v_1 şi v_2 a undelor luminoase în două medii:

$$n_{21} = \frac{v_1}{v_2} \qquad (I, 2)$$

Indicele de refracţie al unei substanţe faţă de «vid» poartă denumirea de *indice de refracţie absolut*. Din formula (I, 2), rezultă că indicele de refracţie absolut n al unei substanţe este egal cu raportul dintre viteza luminii în vid $c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/s şi viteza luminii în substanţa respectivă v:

$$n = \frac{c}{v} \qquad (I, 3)$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform (I, 2) și (I, 3), indicele de refracție relativ n_{21} este egal cu raportul indicilor de refracție absoluți ai substanțelor 1 și 2:

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1}\ ^{1)} \qquad \text{(I, 4)}$$

La măsurarea indicilor de refracție ai substanțelor lichide și solide se determină de obicei indicii de refracție relativi față de aerul din laborator.

La aplicarea refractometriei în chimie, indicii de refracție în raport cu aerul se numesc simplu *indici de refracție* și se notează cu litera n (sau N). Indicii de refracție absoluți se notează prin litera $\boldsymbol{n}$. Relația dintre $\boldsymbol{n}$ și n, conform definiției date pentru aceste mărimi și formulei (I, 4), este:

$$\boldsymbol{n} = \boldsymbol{n}_{aer} \cdot n\,. \qquad \text{(I, 5)}$$

Prin urmare, pentru obținerea indicilor de refracție absoluți este suficient să se înmulțească valorile n, obținute prin măsurătorile refractometrice obișnuite, cu indicele de refracție absolut al aerului.

La presiunea atmosferică și temperatura camerei $\boldsymbol{n}_{aer} = 1{,}00027$, deci:

$$\boldsymbol{n} = 1{,}00027 \cdot n\,. \qquad \text{(I, 6)}$$

Relația (I, 6) este aproximativă, deoarece nu ține seamă de variația cu presiunea, temperatura și umiditatea, a indicelui de refracție absolut al aerului. În majoritatea cazurilor, cînd precizia absolut necesară la determinarea lui n nu depășește $1 \cdot 10^{-4}$, această simplificare este perfect admisibilă. La determinări absolute, extrem de precise, se ține seama de temperatura și presiunea aerului, iar valorile lui n se recalculează pentru presiunea normală și temperatura standard a aerului.

Indicele de refracție al unei substanțe este determinat de natura ei, dar depinde și de condiții exterioare (mai ales de temperatură) și de lungimea de undă a luminii. Lungimea de undă se notează prin indicele inferior, iar temperatura prin indicele superior din dreapta. De exemplu, simbolul n_{480}^{25} reprezintă indicele de refracție la 25°C pentru linia albastră a cadmiului cu lungimea de undă de 480 mμ (4 800 Å). În locul lungimii de undă a liniilor spectrale, frecvent utilizate, se folosește de obicei notația lor prin litere. De exemplu n_D^{20}, n_C^{20} și n_F^{20} reprezintă indicii de refracție la 20°C pentru linia D a sodiului (5 893 Å) și liniile C și F ale hidrogenului ($\lambda_C = 6\,563$ Å, $\lambda_F = 4\,861$ Å). Lungimile de undă

---

[1] Ținînd seama de acest raport, legea refracției (I, 1) poate fi scrisă într-o formă comodă pentru memorizare astfel:

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \qquad \text{(I, 1 a)}$$

și notațiile folosite pentru liniile spectrale în refractometrie sînt cuprinse în tabela I [1]).

Indicele de refracție al multor substanțe cristalizate (cu excepția cristalelor din sistemul cubic) depinde și de direcția de propagare a luminii. Astfel de substanțe (*anizotrope*) se caracterizează prin doi indici de refracție extremi n_ω și n_ε (cristale uniaxe) sau prin trei indici de refracție n_α, n_β și n_γ (cristale biaxe). În ultimul caz, indicii inferiori arată direcția căreia îi corespunde valoarea indicelui de refracție. Determinarea indicilor de refracție ai substanțelor optic anizotrope se folosește pe scară largă la identificarea mineralelor. Metodele de măsurare a indicilor de refracție ai cristalelor anizotrope sînt descrise amănunțit în cursurile speciale de optica cristalelor și de mineralogia optică și nu se studiază în lucrarea de față [2]).

2. Variația indicelui de refracție în funcție de densitatea și polarizabilitatea substanțelor. Refracția specifică și moleculară [3—5]

Variațiile de densitate ale unei substanțe sînt însoțite întotdeauna de variația indicelui ei de refracție. De obicei, odată cu creșterea densității se mărește și indicele de refracție. Cercetările teoretice ale relației dintre densitatea unei substanțe și indicele ei de refracție, precum și datele experimentale, arată că o funcție oarecare a indicelui de refracție $f(n)$ variază direct proporțional cu densitatea d:

$$f(n) = rd \tag{I, 7}$$

Coeficientul constant r caracteristic pentru o substanță dată se numește *refracția specifică*. Spre deosebire de n și d, refracția specifică nu depinde de condițiile exterioare (temperatură, presiune) și de starea de agregare a substanței [3]).

Newton, care a considerat că refracția luminii este o consecință a atracției exercitate de substanță asupra particulelor de lumină, a admis că $f(n) = n^2 - 1$. Această funcție a fost dedusă matematic de către Laplace și de aceea formula refracției specifice:

$$r = \frac{n^2-1}{d} \tag{I, 8}$$

se numește formula lui Newton-Laplace.

---

[1]) Tabelele sînt grupate la sfîrșitul cărții.

[2]) Vezi de exemplu: Н. М. Меланхолин и С. В. Грум-Гржимайло. Методы исследования оптических свойств кристаллов. Изд. А. Н. СССР, 1954.

[3]) Mai precis, variația ei este neînsemnată. Cauzele acestor variații mici ale refracției specifice sînt explicate în teoriile moderne ale polarizării și dispersiei (vezi mai jos).

Verificarea posibilităţii de aplicare a formulei lui Newton-Laplace pentru gaze, efectuată la începutul secolului al XIX-lea, a dat rezultate pe deplin satisfăcătoare. Totuşi, în anul 1863 Gladstone şi Dale au arătat că la încălzirea lichidelor, refracţia specifică definită de Newton-Laplace nu rămîne absolut constantă. Ecuaţia simplă:

$$r = \frac{n-1}{d}, \qquad \text{(I, 9)}$$

corespunde mult mai bine datelor experimentale; această ecuaţie s-a răspîndit sub denumirea de formula lui Gladstone-Dale.

În anul 1880 H. A. Lorentz şi ceva mai înainte L. Lorenz au ajuns în mod independent şi pe căi diferite la concluzia că funcţia $f(n)$ este de forma $\frac{n^2-1}{n^2+2}$:

$$r = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d} \qquad \text{(I, 10)}$$

(formula lui Lorentz-Lorenz). H. A. Lorentz a pornit de la teoria electromagnetică a lui Maxwell şi a studiat relaţia dintre refracţie şi frecvenţele proprii ale vibraţiilor electronilor în molecule. Concomitent s-a arătat că formula (I, 10) poate fi dedusă din teoria polarizării electrice a dielectricilor, dată de Clausius-Mosotti. Datorită bazei sale teoretice, formula Lorentz-Lorenz a scos aproape din uz alte formule ale refracţiei specifice. În anumite cazuri însă ea concordă mai puţin cu datele experimentale decît unele relaţii pur empirice.

Datorită importanţei pe care o deţine formula (I, 10) pînă în prezent, deducerea ei va fi tratată amănunţit.

Moleculele unui dielectric nepolar aşezat într-un cîmp electric constant de intensitate E se polarizează dobîndind un moment de dipol μ_α. Mărimea μ_α este proporţională cu intensitatea cîmpului E_i care acţionează asupra moleculei în interiorul dielectricului:

$$\mu_\alpha = \alpha E_i . \qquad \text{(I, 11)}$$

Coeficientul de proporţionalitate α care caracterizează deformabilitatea moleculei sub acţiunea cîmpului electric se numeşte *polarizabilitate*.

Momentul de dipol μ_α indus, se datoreşte atît deplasării electronilor faţă de nucleele atomilor (polarizaţia electronică), cît şi deplasării nucleelor atomilor între ei (polarizaţia atomică). Polarizabilitatea α din ecuaţia (I, 11) reprezintă o valoare globală medie care include ambele efecte.

Suma momentelor de dipol induse în unitatea de volum de dielectric se numeşte *polarizaţia dielectrică* **P** :

$$\boldsymbol{P} = \sum \mu_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k E_i\,, \tag{I, 12}$$

în care N_k este numărul moleculelor de tipul k în unitatea de volum, α_k este polarizabilitatea acestor molecule, E_i este cîmpul interior care acţionează asupra particulelor.

Polarizaţia dielectrică $\boldsymbol{P}$ este numeric egală cu densitatea superficială a sarcinilor electrice induse în dielectric, într-un plan perpendicular pe direcţia intensităţii cîmpului E. Conform legilor electrostaticii:

$$\boldsymbol{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E, \tag{I, 13}$$

în care ε este constanta dielectrică (permeabilitatea).

Din (I, 12) şi (I, 13) rezulta că:

$$\varepsilon - 1 = \frac{4\pi}{E} \sum_k N_k \alpha_k E_i. \tag{I, 14}$$

Intensitatea cîmpului interior E_i depinde de cîmpul exterior E, de constanta dielectrică ε şi de structura dielectricului. Stabilirea acestei relaţii constituie o problemă relativ dificilă. La rezolvarea ei, H. A. Lorentz a presupus că intensitatea cîmpului care acţionează asupra moleculei este egală cu intensitatea cîmpului din centrul unei sfere goale din dielectric, a cărei rază depăşeşte considerabil dimensiunile moleculelor. În acest caz, din calcul rezultă că:

$$E_i = \frac{\varepsilon + 2}{3} E. \tag{I, 15}$$

Substituind E_i din (I, 15) în (I, 14), după transformările necesare, se obţine:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k. \tag{I, 16}$$

Dacă dielectricul se compune din molecule de un singur tip (este o combinaţie chimică definită), atunci în loc de (I, 16) se poate scrie:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha. \tag{I, 17}$$

Numărul particulelor în unitatea de volum, N_L, este proporţional cu densitatea d:

$$N_L = \frac{N_A}{M} d, \tag{I, 18}$$

în care N_A este numărul lui Avogadro, iar M este greutatea moleculară a substanței.

Prin urmare:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \alpha \qquad \text{(I, 19)}$$

Relația (I, 19) denumită formula lui Clausius-Mosotti a fost dedusă de ei în ipoteza că dielectricul poate fi conceput ca o totalitate de particule sferice, cu raza a, conductibile, izolate între ele. În acest caz $\alpha = a^3$.

Conform teoriei electromagnetice a luminii dată de Maxwell, pentru dielectrice transparente a căror permeabilitate magnetică este aproape egală cu unitatea,

$$\varepsilon = n^2. \qquad \text{(I, 20)}$$

În consecință, în loc de (I, 19) se poate scrie:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \alpha. \qquad \text{(I, 21)}$$

Formula obținută exprimă în mod explicit legătura dintre refracția specifică Lorentz-Lorenz (I, 10) și polarizabilitatea moleculelor:

$$r = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \alpha. \qquad \text{(I, 22)}$$

Considerațiile de mai sus se referă la cazul unui cîmp exterior static E, sau al unui cîmp alternativ de frecvență joasă, cînd polarizabilitatea α poate fi considerată constantă și independentă de cîmpul exterior. Dacă dielectricul se găsește într-un cîmp electric alternativ de înaltă frecvență (lumina vizibilă și domeniile învecinate ale spectrului), atunci polarizabilitatea moleculelor depinde numai de frecvența cîmpului exterior. Dintr-un model simplificat de dielectric în care electronul din moleculă este considerat ca o particulă care vibrează armonic, pentru o moleculă care conține j_k electroni cu frecvența proprie de vibrație ν_{0k}, rezultă valoarea următoare a polarizabilității [1]) în cîmpul luminos cu frecvența ν:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi^2 m} \sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2 - \nu^2} \qquad \text{(I, 23)}$$

(e este sarcina electronului, iar m este masa lui).

---

[1]) Mai precis, polarizabilitatea electronică. Polarizabilitatea totală este mai mare, dar pentru frecvențele luminii vizibile diferența nu este mare deoarece polarizabilitatea atomică este neglijabil de mică în domeniul frecvențelor luminoase.

Scanned with OKEN Scanner

Ținînd seama de (I, 20), pentru amestecuri, formula (I, 16) poate fi scrisă sub forma următoare:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \,. \qquad \text{(I, 24)}$$

Dacă V_k este fracția de volum a componentei k în amestec, iar $(N_L)_k$ este numărul particulelor componentei k pure, în unitatea de volum, atunci:

$$N_k = V_k (N_L)_k \,. \qquad \text{(I, 25)}$$

Admițînd că polarizabilitatea componentei k pure este egală cu polarizabilitatea ei în amestec, se obține:

$$\frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_L)_k \, \alpha_k \,, \qquad \text{(I, 26)}$$

în care α_k are aceeași semnificație ca în ecuația (I, 24), iar n_k este indicele de refracție al componentei k. Ținînd seama de (I, 25) și (I, 26), formula (I, 24) poate fi transformată astfel:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_k V_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \,. \qquad \text{(I, 27)}$$

De la fracțiile de volum V_k se poate trece la fracțiile de masă P_k folosind relația cunoscută:

$$V_k = P_k \frac{d}{d_k} \,, \qquad \text{(I, 28)}$$

în care d și d_k reprezintă densitățile amestecului și respectiv a componenților. Cu ajutorul (I, 28) formula (I, 27) se transformă în:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \sum_k P_k \frac{n_k^2 - 1}{n_k^2 + 2} \cdot \frac{1}{d_k} \qquad \text{(I, 29)}$$

sau:

$$r = \sum_k P_k r_k \,. \qquad \text{(I, 30)}$$

Prin urmare, în ipotezele de mai sus, refracția specifică a amestecurilor este aditivă fiind funcție de fracțiile de *masă* ale componentelor.

În comparație cu alte formule ale refracției specifice, valorile obținute cu formula lui Lorentz-Lorenz (I, 10) variază mai puțin la schimbările stării de agregare; se manifestă însă unele variații mici la schimbările de temperatură și presiune, precum și abateri de la aditivitatea (I, 30)

în soluţie. Condiţia de aditivitate este respectată mai bine în special de către funcţia Gladstone-Dale (I, 9) care este în acelaşi timp mai constantă la variaţii de presiune. Din această cauză şi după stabilirea formulei Lorentz-Lorenz, s-au continuat cercetările referitoare la funcţia $f(n)$ din care să rezulte o valoare r riguros independentă de temperatură şi presiune şi care să fie aditivă pentru amestecuri. Dintre numeroasele relaţii propuse se menţionează aci numai formula empirică a lui Euckmann (1895):

$$r = \frac{n^2 - 1}{n + 0{,}4} \cdot \frac{1}{d} \qquad \text{(I, 31)}$$

Refracţia specifică a lui Euckmann reflectă caracterul constant la variaţii de temperatură, mai bine decît alte expresii şi se foloseşte cu succes la calcularea corecţiilor de temperatură ale indicilor de refracţie ai lichidelor. Totuşi, încercările de a găsi o funcţie universală $f(n)$, care să satisfacă riguros şi concomitent toate cerinţele care-i sînt impuse, au rămas fără rezultat.

După cum s-a menţionat, formula lui Lorentz-Lorenz fiind mai bine fundamentată, din punct de vedere teoretic, a înlăturat treptat aproape toate formulele empirice ale refracţiei specifice.

La folosirea formulei lui Lorentz-Lorenz, trebuie avut totuşi în vedere că ea constituie doar o primă aproximaţie, întrucît deducerea ei se bazează pe ipoteze simplificatoare în special în ce priveşte cîmpul interior E_i.

O examinare mai amănunţită şi mai riguroasă a problemei legăturii dintre constanta dielectrică şi indicele de refracţie pe de o parte şi polarizabilitatea moleculelor pe de altă parte, a fost efectuată mai recent de către Onsager (1936) şi Böttcher (1938—1946) [1]). S-a dovedit că relaţia (I, 15), dedusă de Lorentz exprimă doar valoarea medie a cîmpului interior în dielectric. Intensitatea reală a cîmpului, în spaţiul ocupat de o moleculă sferică k, în interiorul unui dielectric nepolar, se exprimă printr-o funcţie mult mai complexă:

$$(E_i)_k = \frac{1}{1 - f_k \alpha_k} \cdot \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + 1} \cdot E, \qquad \text{(I, 32)}$$

în care:

$$f_k = \frac{1}{a_k^3} \cdot \frac{2\varepsilon - 2}{2\varepsilon + 1} \qquad \text{(I, 33)}$$

(a_k este raza particulei k).

---

[1]) Vezi în lista bibliografică monografia preţioasă a lui Böttcher [4].

Este deosebit de important faptul că, spre deosebire de concepţia lui Lorentz, cîmpul interior care acţionează asupra unei particule date depinde de natura ei (rază, polarizabilitate) şi este diferită pentru particule diferite.

Introducînd valoarea mai exactă E_i (I, 32) în formula de bază (I, 14) se obţine:

$$\frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\varepsilon} = 12\pi \sum_k N_k \frac{\alpha_k}{1 - f_k \alpha_k}, \qquad (I, 34)$$

sau înlocuind ε cu n^2,

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{n^2} = 12\pi \sum_k N_k \frac{\alpha_k}{1 - f_k \alpha_k}, \qquad (I, 35)$$

în care:

$$f_k = \frac{1}{a_k^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}. \qquad (I, 36)$$

Formula obţinută (I, 35) a fost denumită de Böttcher formula corectată a lui Lorentz-Lorenz. Pentru o substanţă pură (care se compune dintr-un singur fel de molecule) această formulă devine:

$$\frac{(n^2 - 1)(2n^2 + 1)}{12\pi n^2} \cdot \frac{1}{d} = \frac{N_A}{M} \cdot \frac{\alpha}{1 + \frac{\alpha}{a^3} \cdot \frac{2n^2 - 2}{2n^2 + 1}} \qquad (I, 37)$$

Prin urmare, după Böttcher, funcţia $f(n)$ din expresia refracţiei specifice (I, 7) *nu este universală* şi conţine parametrul $u = \frac{\alpha}{a^3}$ care depinde de proprietăţile moleculelor:

$$f(n) = \frac{(n^2 - 1)[2n^2 + 1 + 2n(n^2 - 1)]}{n^2}. \qquad (I, 38)$$

În lumina celor de mai sus, se poate înţelege insuccesul încercărilor de a găsi o funcţie $f(n)$ comună pentru toate substanţele: nu există o astfel de funcţie universală care să nu depindă de proprietăţile substanţei.

Formulele (I, 35) şi (I, 36) au fost folosite cu succes la explicarea variaţiei refracţiei specifice a lui Lorentz-Lorenz în funcţie de presiune la gazele puternic comprimate precum şi la explicarea abaterilor de la aditivitate (I, 29) în soluţii de electroliţi tari.

Formulele mai simple (I, 9), (I, 10) şi (I, 31) constituie totuşi în multe cazuri aproximaţii bune şi se folosesc la rezolvarea unor serii de probleme.

Refracția moleculară R se definește prin produsul dintre refracția specifică și greutatea moleculară M:

$$R = r \cdot M. \qquad (I, 39)$$

La calcularea refracției moleculare se folosește foarte des formula lui Lorentz-Lorenz (I, 10). În acest caz:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}. \qquad (I, 40)$$

Ținînd seama de (I, 21), se ajunge la concluzia că:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha = 2{,}52 \cdot 10^{24} \cdot \alpha. \qquad (I, 41)$$

În consecință, după Lorentz-Lorenz, refracția moleculară constituie o măsură a polarizabilității (medii) a moleculelor. În cîmpul electromagnetic al luminii vizibile, polarizabilitatea moleculelor se datorește practic în întregime deplasării electronilor și conform (I, 23) este egală cu suma efectelor deplasărilor diferiților electroni. Din această cauză refracția moleculară a combinațiilor chimice are caracterul unei constante aditive. Aditivitatea refracției moleculare a combinațiilor organice se folosește pe scară largă pentru determinarea compoziției și structurii lor (vezi capitolul VI).

Refracția moleculară a soluțiilor trebuie să fie de asemenea aditivă dacă la dizolvare polarizabilitatea componentelor nu se modifică. Regula aditivității refracției moleculare pentru soluții, poate fi dedusă ușor din aditivitatea refracției specifice (I, 30) stabilită mai sus. Între valorile numerice ale fracțiilor de masă (P_k) și fracțiile molare (x_k) există relația:

$$P_k = x_k \frac{M_k}{M}, \qquad (I, 42)$$

în care M_k este greutatea moleculară a componentei k, iar M este greutatea moleculară medie a amestecului ($M = \sum_k x_k M_k$). Exprimînd în formula (I, 30) P_k prin x_k și efectuînd unele transformări simple se obține:

$$R = \sum_k x_k R_k. \qquad (I, 43)$$

În consecință, refracția moleculară a soluțiilor poate fi considerată ca o funcție liniară de compoziția lor, exprimată în fracții *molare*.

3. Dispersia luminii [1—5]

Prin *dispersia* luminii sau dispersia refracţiei[1]) se înţelege variaţia indicilor de refracţie cu lungimea de undă. Caracterul acestei variaţii poate fi dedus în linii generale cu ajutorul modelului simplu de dielectric menţionat mai sus, care asimilează mediul refringent ca suma sarcinilor electrice care vibrează armonic în cîmpul electro-magnetic al luminii.

Din formulele (I, 17), (I, 20) şi (I, 23) se obţine:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}=\frac{N_L e^2}{3\pi m}\sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2-\nu^2}. \qquad \text{(I, 44)}$$

Frecvenţa $\nu=\frac{c}{\lambda}$, în care λ este lungimea de undă, iar c este viteza luminii în vid ($3\cdot 10^{10}$ cm/s).

Ipotezele pe baza cărora se ajunge la relaţia (I, 44) limitează aplicarea ei la domeniile spectrale îndepărtate de benzile de absorbţie, în care valorile ν_{0k} şi ν nu sînt foarte apropiate. În acest caz n nu diferă sensibil de unitate şi pentru examinarea calitativă a relaţiei $n(\lambda)$ se poate admite că $\frac{n+1}{n^2+2}$ este aproximativ constant şi egal cu $\frac{2}{3}$. Atunci (I, 44) se transformă în:

$$n\approx 1+\frac{N_L e^2}{2\pi m}\sum_k \frac{j_k}{\nu_{0k}^2-\nu^2}. \qquad \text{(I, 45)}$$

Din această formulă se vede că n creşte odată cu creşterea frecvenţei ν (micşorarea lungimii de undă). O astfel de variaţie a funcţiei $n(\lambda)$, observată la toate substanţele incolore, transparente, în domeniul vizibil, se numeşte *dispersia normală.* În apropierea benzilor de absorbţie, unde formulele (I, 23), (I, 44) şi (I, 45) îşi pierd valabilitatea se observă o alură inversă a curbelor $n(\lambda)$: o dată cu creşterea lungimii de undă indicele de refracţie creşte (fig. 2). Acest fenomen întîlnit în domeniul vizibil al spectrului numai la unele substanţe intens colorate a fost denumit *dispersie anomală.*

Fig. 2. Domeniile de dispersie normală şi de dispersie anormală.

Ca măsură a dispersiei se foloseşte adeseori pur şi simplu diferenţa indicilor de refracţie la două lungimi de undă, $n\lambda_1 - n\lambda_2$, denumită

[1]) Spre deosebire de dispersia rotatorie adică de variaţia unghiului de rotaţie a planului de polarizaţie în funcţie de lungimea de undă.

Scanned with OKEN Scanner

dispersie parţială. Dispersia parţială pentru liniile spectrale C şi F care cuprind partea centrală a spectrului vizibil se denumeşte *dispersia medie* $n_F - n_C$. Pentru comoditate această mărime se înmulţeşte adeseori cu 10^4 şi se notează prin semnul Δ_{FC}:

$$\Delta_{FC} = (n_F - n_C) \cdot 10^4. \qquad \text{(I, 46)}$$

O caracteristică importantă a dispersiei sticlelor optice o constituie *numărul lui Abbé*, sau *cifra de dispersie*:

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}. \qquad \text{(I, 47)}$$

O constantă înrudită este *dispersia relativă*:

$$\omega_{FC} = \frac{n_F - n_C}{n_C - 1} \cdot 10^3 \qquad \text{(I, 48)}$$

sau:

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F - n_C}{n_D - 1} \cdot 10^3. \qquad \text{(I, 49)}$$

Spre deosebire de numărul lui Abbé, dispersia relativă este aditivă şi se foloseşte în analiza amestecurilor de hidrocarburi (v. cap. VI).

Diferenţa refracţiilor specifice pentru 2 lungimi de undă se numeşte *dispersie specifică*.

La cercetarea ţiţeiului şi a hidrocarburilor se folosesc expresii ale dispersiei specifice, bazate pe formula Gladstone-Dale (I, 9):

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{d} \cdot 10^4 \qquad \text{(I, 50)}$$

şi:

$$\delta_{gD} = \frac{n_g - n_D}{d} \cdot 10^4. \qquad \text{(I, 51)}$$

Factorul 10^4 este introdus în aceste formule exclusiv pentru uşurarea calculelor, ca şi factorii din formulele precedente (I, 46), (I, 48) şi (I, 49).

Ca măsură a dispersiei, în chimia organică se foloseşte *dispersia moleculară*, care reprezintă diferenţa refracţiilor moleculare Lorentz-Lorenz pentru două lungimi de undă:

$$R_F - R_C = \left[\frac{n_F^2 - 1}{n_F^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2}\right] \cdot \frac{M}{d} \qquad \text{(I, 52)}$$

Scanned with OKEN Scanner


și:

$$R_{G'} - R_C = \left[\frac{n_{G'}^2 - 1}{n_{G'}^2 + 2} - \frac{n_C^2 - 1}{n_C^2 + 2}\right] \cdot \frac{M}{d} \cdot \qquad \text{(I, 53)}$$

Avantajul folosirii dispersiei specifice și a celei moleculare constă în faptul că regulile aditivității (I, 30) și (I, 43), stabilite pentru refracția specifică și cea moleculară se extind automat asupra dispersiei specifice și a celei moleculare, deoarece diferența a două mărimi aditive este de asemenea o mărime aditivă.

Formule de dispersie. O problemă frecvent întîlnită în practică este calcularea indicilor de refracție, pentru anumite lungimi de undă, din date experimentale referitoare la alte lungimi de undă. Asemenea calcule se efectuează cu ajutorul *formulelor de dispersie* empirice sau semiempirice care exprimă variația lui n (λ). Dintre aceste formule cea mai veche este formula de dispersie a lui Cauchy (1836), care își mai păstrează importanța:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}, \qquad \text{(I, 54)}$$

în care A, B și C sînt constante empirice ce pot fi determinate prin măsurarea lui n la trei lungimi de undă.

Uneori calculele se limitează la numai doi termeni din formula lui Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} \cdot \qquad \text{(I, 55)}$$

Formula (I, 55) cu doi termeni este adecvată pentru recalcularea dispersiilor parțiale:

$$\frac{n_{\lambda 1} - n_{\lambda 2}}{n_{\lambda 3} - n_{\lambda 4}} = \frac{\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2}}{\frac{1}{\lambda_3^2} - \frac{1}{\lambda_4^2}} = Q. \qquad \text{(I, 56)}$$

Astfel, cunoscînd diferența indicilor de refracție pentru două lungimi de undă λ_1 și λ_2, se poate calcula ușor dispersia parțială pentru alte lungimi de undă λ_3 și λ_4. Valorile $\frac{1}{\lambda^2}$ și $\frac{1}{\lambda^4}$, necesare pentru calculele cu formula lui Cauchy sînt cuprinse în tabela 1.

Precizia calculelor efectuate cu formule de dispersie depinde de numărul constantelor empirice cuprinse în ele și de distanța la care se efectuează extrapolarea sau interpolarea. Formula cu două constante (I, 55) dă rezultate mult mai puțin precise decît formula cu trei constante

Scanned with OKEN Scanner

(I, 54). La calcularea lui n al lichidelor organice în limitele spectrului vizibil, formula cu trei termeni dă de obicei o precizie de cîteva unități 10^{-5}, iar formula cu două constante dă o precizie numai pînă la cîteva unități 10^{-4}.

Precizia calculelor cu formula (I, 56) poate fi mărită folosind valoarea empirică a constantei Q. Astfel, de exemplu, pentru calcularea n_F și n_C al lichidelor organice din datele experimentale ale dispersiei medii și n_D (refractometrul Abbé) se poate folosi formula empirică a lui Waldmann [6]:

$$\frac{n_D - n_C}{n_F - n_C} = 0{,}286. \qquad \text{(I, 57)}$$

De aci:

$$n_C = n_D - 0{,}286\,(n_F - n_C) \qquad \text{(I, 58)}$$

și:

$$n_F = n_D + 0{,}714\,(n_F - n_C). \qquad \text{(I, 59)}$$

Abaterile maxime ale constantei lui Waldmann de la valoarea medie 0,286 pentru lichide organice și sticle optice, nu depășesc $\pm 5 - 10\%$. Variațiile medii ale lui Q, în grupe de substanțe înrudite, sînt mult mai mici.

La calcularea dispersiilor parțiale, se obțin rezultate foarte bune cu formula cu două constante a lui Wright [7]:

$$n_{\lambda 1} - n_{\lambda 2} = A\,(n_{\lambda 3} - n_{\lambda 4}) + B. \qquad \text{(I, 60)}$$

Precizia calculelor efectuate cu această formulă în domeniul vizibil este de obicei de cîteva unități 10^{-5}.

Sankin și alții [8] au propus să se calculeze constantele din formula (I, 60) în funcție de lungimile de undă:

$$A = \frac{\frac{1}{\lambda_1^3} - \frac{1}{\lambda_2^3}}{\frac{1}{\lambda_3^3} - \frac{1}{\lambda_4^3}} \qquad \text{(I, 61)}$$

și:

$$B = 38{,}0\left[\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} - A\left(\frac{1}{\lambda_3^2} - \frac{1}{\lambda_4^2}\right)\right]. \qquad \text{(I, 62)}$$

Totuși folosirea constantelor calculate (I, 61) și (I, 62) în locul celor empirice duce la o reducere însemnată a preciziei și dă erori de $1 - 2 \cdot 10^{-4}$.

Dintre formulele de dispersie mai complicate, la aplicațiile refractometriei în chimie se folosește formula empirică a lui Hartman:

$$n = n_\infty + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^a}. \quad \text{(I, 63)}$$

Formula lui Hartman cuprinde patru constante empirice (n_∞, C, λ_0 și a) și permite interpolarea indicilor de refracție ai substanțelor incolore în domeniul vizibil, în mod foarte precis (pînă la $\pm 10^{-6} - 10^{-5}$). Pentru grupe de substanțe înrudite se poate folosi valoarea comună a constantei a fără o micșorare apreciabilă a preciziei. De exemplu, pentru hidrocarburi se poate admite $a = 1{,}6$, calculîndu-l pe n cu o precizie de $1 \cdot 10^{-5}$ după formula:

$$n = n_\infty + \frac{C}{(\lambda - \lambda_0)^{1,6}}. \quad \text{(I, 64)}$$

Tabelele mărimilor $\frac{1}{(\lambda - \lambda_0)^{1,6}}$, care ușurează calculele după formula (I, 64), se găsesc în articolul lui Forziati [9].

Dintre relațiile semiempirice, legate de teoriile dispersiei, face parte formula lui Selmayer:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2}, \quad \text{(I, 65)}$$

care dă aproximativ aceeași precizie ca și formula cu trei constante a lui Cauchy (I, 54).

Formula lui Selmayer se bazează în fond pe ipoteza că substanța are o singură bandă de absorbție în cazul $\lambda = \lambda_0$. Se poate descrie dispersia cu o precizie mult mai mare admițînd prezența a două frecvențe caracteristice: în domeniul infraroșu și în cel ultraviolet. În acest caz:

$$n^2 = n_\infty^2 + \frac{B_{I.R.}}{\lambda^2 - \lambda_{I.R.}^2} + \frac{B_{U.V.}}{\lambda^2 - \lambda_{U.V.}^2} \quad \text{(I, 66)}$$

(formula cu cinci constante a lui Ketteler-Helmholz).

La măsurarea momentelor de dipol, indicii de refracție corespunzători luminii vizibile, trebuie extrapolați pentru $\lambda = \infty$, pentru a determina mărimea polarizației electronice într-un cîmp electric constant. Cel mai simplu procedeu pentru astfel de extrapolări constă în măsurarea a doi indici și anume n_{λ_1} și n_{λ_2} și aplicarea formulei (I, 55) care devine:

$$n_\infty = \frac{\lambda_1^2 n_1 - \lambda_2^2 n_2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}. \quad \text{(I, 67)}$$

Ca un caz special al formulei (I, 67) la măsurarea lui n_D și n_C se poate folosi relația:

$$n_\infty = 5{,}161\, n_C - 4{,}161\, n_D. \qquad \text{(I, 68)}$$

În loc de a extrapola n, și a calcula apoi $R_\infty = \frac{n_\infty^2 - 1}{n_\infty^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$, se preferă uneori să se extrapoleze direct funcția R. Din (I, 44) se poate deduce formula:

$$R_\infty = \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{\frac{\lambda^2}{R_1} - \frac{\lambda_2^2}{R_2}}, \qquad \text{(I, 69)}$$

sau pentru cazul liniilor D și C:

$$R_\infty = \frac{8{,}345}{\frac{43{,}073}{R_C} - \frac{34{,}728}{R_D}}. \qquad \text{(I, 70)}$$

Extrapolarea pentru $\lambda = \infty$, după formulele cele mai simple (I, 67—70), este destul de neprecisă: eroarea este de cîteva unități 10^{-3}. Extrapolarea grafică, folosind cîteva lungimi de undă, dă rezultate mult mai bune. Dacă pe ordonată se reprezintă funcția $\frac{n^2 + 2}{n^2 - 1} = \frac{1}{f(n)}$, iar pe abscisă se reprezintă mărimile ν^2 sau $1/\lambda^2$, se obțin linii aproape drepte care se extrapolează ușor pînă la ordonată ($\nu = 0$, $\lambda = \infty$).

4. Variația indicelui de refracție cu temperatura și presiunea

Variația indicelui de refracție cu temperatura, poate fi explicată cel mai simplu pornind de la formula lui Gladstone-Dale (I, 9). Diferențiind $n - 1 = rd$ în raport cu temperatura, se obține:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = r\frac{\partial d}{\partial t} + d\frac{\partial r}{\partial t}. \qquad \text{(I, 71)}$$

După cum s-a arătat în paragraful precedent, refracția specifică variază foarte puțin cu temperatura. Această variație se datorește în parte variațiilor frecvențelor proprii ale vibrațiilor electronilor și atomilor la ridicarea sau scoborîrea temperaturii. Pentru gaze și lichide,

Scanned with OKEN Scanner

relația $d\frac{\partial r}{\partial t} \ll r\frac{\partial d}{\partial t}$ este totdeauna respectată și ultimul termen al ecuației (I, 71) poate fi neglijat. Prin urmare:

$$\frac{\partial n}{\partial t} \approx \frac{n-1}{d} \cdot \frac{\partial d}{\partial t} . \qquad \text{(I, 72)}$$

În consecință, coeficientul de temperatură al indicelui de refracție este proporțional cu coeficientul de temperatură al densității. După cum se știe, toate gazele și lichidele se dilată la încălzire $\left(\frac{\partial d}{\partial t} < 0\right)$[1]), de aceea indicii lor de refracție se micșorează la ridicarea temperaturii. Coeficientul de temperatură $\frac{\partial n}{\partial t}$ $\left(\text{ca și } \frac{\partial d}{\partial t}\right)$ poate fi considerat constant în intervale de temperatură nu prea mari.

La marea majoritate a lichidelor, valorile $\frac{\partial n}{\partial t}$ variază în limite înguste de la —0,0004 pînă la —0,0006 1/grad avînd în medie valoarea —0,0005 grade^{-1}. Excepții importante constituie apa și soluțiile apoase diluate $\left(\frac{\partial n}{\partial t} = -0{,}0001\right)$, glicerina (— 0,0002), glicolul (— 0,00026), precum și unele lichide volatile și foarte refringente ca de exemplu sulfura de carbon (—0,0008). Coeficienții de temperatură ai indicilor de refracție ai unei serii de lichide organice sînt cuprinși în tabela III.

După cum se vede din relația (I, 72), $\frac{\partial n}{\partial t}$ ca și n depinde de lungimea de undă, mărindu-se o dată cu micșorarea ei. Această creștere este însă neglijabilă în domeniul vizibil (a se vedea valorile medii $\frac{\partial n_C}{\partial t}$ și $\frac{\partial n_D}{\partial t}$ din tabela IV).

Coeficientul $\frac{\partial n}{\partial t}$ poate fi considerat constant numai în intervale de temperatură limitate. De aceea, extrapolarea liniară a indicilor de refracție ai lichidelor, este admisibilă la diferențe de temperatură nu prea mari (de ordinul 10—20°C). Calculele precise ale lui n, în intervale largi de temperatură [13] se efectuează după formule empirice de tipul:

$$n^t = n^0 + at + bt^2. \qquad \text{(I, 73)}$$

---

[1]) Unele lichide, ca de exemplu apa, între 0°C și 4°C, se contractă la încălzire (N. R. Ed. T).

Dacă la încălzirea sau răcirea unei substanțe se modifică structura ei, atunci pe curbele $n(t)$ apar inflexiuni. Astfel de anomalii se observă, de exemplu, la acizii grași și la nitrili, la temperaturi de 40—45°C [11, 12].

Substanțele solide se caracterizează printr-un coeficient de dilatare cubică relativ mic și deci nu se mai poate neglija termenul $d\frac{\partial r}{\partial t}$ (I, 71). Coeficientul de temperatură al indicelui de refracție al substanțelor solide este de zeci de ori mai mic decît al lichidelor și nu coincide întotdeauna ca semn cu $\frac{\partial d}{\partial t}$. De exemplu la calcit, topaz, beril $\frac{\partial n}{\partial t}$ este de obicei negativ, iar la majoritatea sticlelor, la fluorină și sarea gemă *n crește* la ridicarea temperaturii. La substanțele din urmă termenul $d\frac{\partial r}{\partial t}$ este pozitiv și în mărime absolută depășește $r\frac{\partial d}{\partial t}$. O astfel de comportare «anomală» a sticlelor și a unor minerale se datorește în parte creșterii absorbției în domeniul ultraviolet la ridicarea temperaturii [14, 15].

Variația indicelui de refracție cu presiunea exterioară [16, 17] este legată de coeficientul de compresibilitate printr-o ecuație perfect analogă cu relația (I, 71). La lichide și solide a căror compresibilitate este foarte mică, mărirea presiunii cu 1 at, provoacă de obicei mărirea lui n cu o valoare de ordinul 10^{-5}. Astfel, de exemplu, pentru apă $\frac{\partial n_{579}^{25}}{\partial p} = 1{,}48 \cdot 10^{-5}$, iar pentru alcool $\frac{\partial n_{579}^{25}}{\partial p} = 3{,}95 \cdot 10^{-5}$ at^{-1}. În consecință, variația presiunii atmosferice influențează atît de puțin refracția solidelor și a lichidelor încît de obicei nu se ia în considerare. Dimpotrivă, la gaze, influența presiunii este la fel de mare ca și a temperaturii și în mod obligatoriu se ține seama de ea la măsurarea indicelui de refracție.

5. Variația indicelui de refracție cu compoziția soluțiilor [1])

Diagramele indice de refracție-compoziție la sisteme binare pot prezenta aspecte foarte variate (fig. 3). În unele cazuri graficele pot prezenta o curbură mică sau pot fi practic drepte, iar în altele pot avea o curbură considerabilă îndreptată către axa compoziției sau axa indicelui de refracție. Uneori aceste curbe prezintă maxime și minime, iar valori identice ale lui n corespund la două soluții de concentrații diferite. Pe curbe (n — compoziție) se întîlnesc mai rar puncte de discontinuitate (puncte singulare) și puncte de inflexiune.

---

[1]) Vezi de asemenea paragraful 5, din capitolul VI.

Forma curbelor examinate depinde de doi factori: de natura soluţiilor, adică de natura componentelor şi a interacţiilor lor la formarea soluţiei, precum şi de modul de exprimare a compoziţiei soluţiei.

Al doilea factor şi anume modul de exprimare a concentraţiei, exercită o influenţă hotărîtoare asupra mărimii curburii (abaterea de la aditivitate), iar uneori determină semnul ei (sensul curburii). În legătură cu aceasta, prezenţa punctelor de inflexiune pe curba n depinde de modul de exprimare a concentraţiei, într-un sistem dat, şi la anumit mod de exprimare a compoziţiei, poate dispare la trecerea la alte unităţi de concentraţie şi invers.

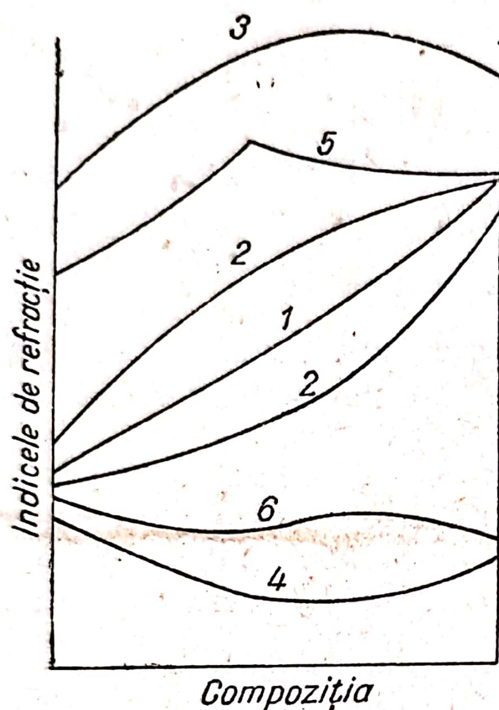


Fig. 3. Tipurile curbelor variaţiei indicelui de refracţie în funcţie de compoziţie:

1 — cu o curbură mică; *2* — cu o curbură mare; *3* — cu maxim; *4* — cu minim; *5* — cu punct singular; *6* — cu punct de inflexiune.

Prezenţa valorilor extreme ale indicilor de refracţie ai soluţiilor nu depinde de modul de exprimare a compoziţiei în fracţii de masă, de volum sau molare (procente). Apariţia valorilor extreme ale lui n este condiţionată de procesele care au loc la dizolvare (variaţia de volum, interacţia componentelor) şi de relaţia dintre valorile numerice ale indicilor de refracţie ai componentelor.

Punctele singulare (discontinuităţile) apar pe curbe numai la formarea în sistem a unor combinaţii stabile (nedisociate) ale componentelor, şi se menţin indiferent de modul de exprimare a compoziţiei. Ordonatele acestor puncte corespund indicilor de refracţie ai combinaţiilor formate, iar abscisele corespund compoziţiei lor.

În sisteme ideale (care se formează fără variaţie de volum şi de polarizabilitate a componentelor) variaţia indicelui de refracţie cu compoziţia este aproape rectilinie, *dacă compoziţia este exprimată în fracţii de volum* (procente):

$$n = n_1V_1 + n_2V_2 \tag{I, 74}$$

sau:

$$n = n_2 + (n_1 - n_2)V_1 \tag{I, 75}$$

(n, n_1 şi n_2 sînt indicii de refracţie ai amestecului şi componentelor, V_1 şi V_2 sînt fracţiile de volum ale componentelor: $V_1 + V_2 = 1$).

Regula aditivităţii indicilor de refracţie ca funcţie de fracţii de volum (I, 74, 75) este echivalentă cu confirmarea aditivităţii refracţiilor specifice (I, 30), pentru formula Gladstone-Dale. Această regulă (I, 74, 75) ca şi însăşi formula lui Gladstone-Dale nu este absolut riguroasă. Nu există o relaţie universală riguroasă între indicele de refracţie şi compoziţia sistemelor ideale, deoarece nu există o funcţie universală $f(n)$ care să exprime cu rigurozitate variaţia lui n cu densitatea (v. p. 18).

Se înţelege că în ecuaţia liniară (I, 75), fracţiile de volum pot fi înlocuite cu altele, proporţionale cu acestea şi anume prin următoarele unităţi de concentraţie: normalitate (N), molaritate (m), prin procente de masă-volum (P_v g/100 ml). Astfel se pot obţine următoarele relaţii echivalente cu ecuaţia (I, 75):

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2) \cdot E}{d_1 \cdot 1000} \cdot N, \qquad \text{(I, 76)}$$

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2) \cdot M}{100\, d_1} \cdot m \qquad \text{(I, 77)}$$

şi:

$$n = n_2 + \frac{(n_1 - n_2)\, P_v}{100\, d_1}. \qquad \text{(I, 78)}$$

În aceste ecuaţii, d_1 este densitatea substanţei dizolvate (a primei componente), E este greutatea ei echivalentă, iar M greutatea moleculară.

În sisteme normale (formate din substanţe neasociate, care nu formează între ele combinaţii chimice cu o compoziţie definită), curbura izotermelor $n(V)$ este determinată mai ales de variaţia de volum la amestecarea componentelor. De obicei la compresiune în astfel de sisteme se observă abateri pozitive de la aditivitate (I, 74), iar la dilatare se observă abateri negative.

În amestecurile de substanţe asociate şi care reacţionează chimic, indicele de refracţie poate fi influenţat de factori ca variaţia absorbţiei la dizolvare; de aceea concordanţa menţionată mai sus a semnelor abaterilor de la aditivitate $\Delta n(V)$ şi $\Delta d(V)$ uneori nu este respectată. De altfel, cazurile de neconcordanţă a formelor curbelor $n(V)$ şi $d(V)$ sînt relativ rare.

Din cele arătate mai sus nu trebuie trasă concluzia că la folosirea fracţiilor de volum şi a unităţilor de concentraţie analoge, izotermele lui *n sînt întotdeauna* mai apropiate de drepte decît la exprimarea compoziţiei în fracţii molare sau de masă. În sisteme neideale, influenţa modului de exprimare a compoziţiei poate compensa parţial uneori efectele variaţiei de volum şi a deplasării benzilor de absorbţie. În aceste cazuri, curbura izotermelor $n(V)$ poate fi mai mare decît la folosirea altor moduri de exprimare a concentraţiei.

Variaţia liniară a lui $n(V)$ se respectă rareori în tot domeniul de concentraţie de la 0 — 100%, cu o precizie mare şi regula aditivităţii (I, 74) se foloseşte de obicei numai la determinarea nu prea precisă a compoziţiei amestecurilor normale şi a amestecurilor combinaţiilor de un singur fel. Totuşi, în intervale limitate de concentraţie (pînă la 10—20%), ecuaţiile liniare aproximează de obicei bine variaţia indicelui de refracţie cu compoziţia. La analiza refractometrică a soluţiilor *diluate* este deosebit de utilă ecuaţia:

$$n = n_0 + kx, \qquad \text{(I, 79)}$$

în care n este indicele de refracţie al soluţiei, n_0 indicele de refracţie al solventului pur, x concentraţia soluţiei iar k este un coeficient empiric denumit uneori *incrementul indicelui de refracţie*. În cazul dat, modul de exprimare a concentraţiei x, nu are o importanţă principială, deoarece în soluţii diluate diferitele unităţi de concentraţie sînt proporţionale între ele. Pentru calcule precise, în întregul domeniu de concentraţii, cînd ecuaţiile liniare sînt insuficiente, se recurge la ecuaţii empirice de ordin superior, de exemplu de tipul:

$$n = n_0 + ax + bx^2 + \ldots \qquad \text{(I, 80)}$$

Dacă se ia un număr suficient de termeni, aceste formule sînt în bună concordanţă cu datele experimentale, dar nu sînt comode pentru calculul concentraţiei x. Sînt mult mai comode relaţiile în care este scoasă în evidenţă variaţia indicelui de refracţie a soluţiei cu indicii de refracţie ai ambelor componente. Din acest tip de relaţii face parte, în special, formula propusă recent pentru amestecurile de hidrocarburi:

$$P = \frac{n_1(n-n_2)}{n(n_1-n_2)} \cdot 100 + K_n(100 - P)P. \qquad \text{(I, 81)}$$

Această formulă permite calcularea exactă a compoziţiei amestecurilor de hidrocarburi, folosind numai o singură constantă empirică K_n. Tabela XIII conţine valorile K_n pentru 44 sisteme binare; tot acolo se dau explicaţiile necesare referitoare la procedeul de calcul.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

Determinarea indicelui de refracție prin metoda unghiului limită

1. Reflexia internă totală a luminii. Unghiul limită

Conform legii refracției luminii (I, 1), cînd $n_{21} = \frac{n_2}{n_1} > 1$, $\sin i_1 > \sin i_2$ și, în consecință, $i_1 > i_2$. De aci rezultă, că la refracția luminii, unghiul i_2 nu poate depăși o anumită valoare $\varphi < 90°$, care corespunde la $i_1 = 90°$ și este determinată direct de relația care derivă din legea refracției:

$$\sin \varphi = \frac{n_1}{n_2}. \qquad \text{(II, 1)}$$

După cum arată experiența, o rază care cade dintr-un mediu cu un indice de refracție mare pe suprafața de separare cu un mediu mai puțin refringent, sub un unghi $i_2 > \varphi$ nu se refractă ci *se reflectă total* (fig. 4). Acest fenomen, denumit *reflexia internă totală* a fost cunoscut de mult și menționat de Kepler încă înaintea descoperirii legii refracției luminii.

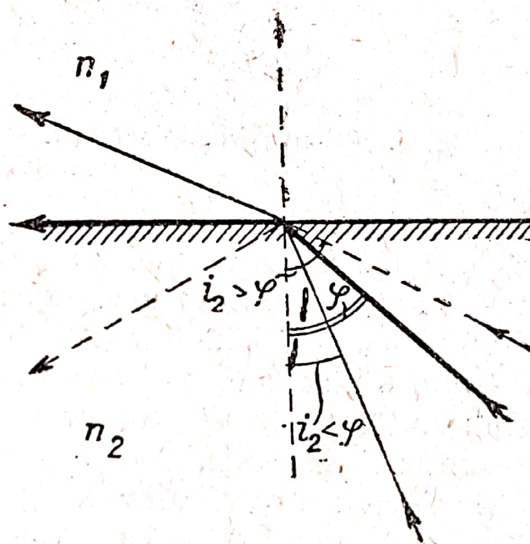


Fig. 4. Reflecția totală:

Razele, care cad pe suprafața de separație venind dintr-un mediu mai refringent ($n_2 > n_1$) sub un unghi, mai mare decît φ (unghiul limită), se reflectă total la suprafața de separație.

În cazul cînd $i_2 < \varphi$ raza se refractă suferind totodată o reflexie parțială pe suprafața de separație.

Valoare limită $i_2 = \varphi$ se numește *unghiul limită* sau *unghiul critic.*

2. Determinarea indicilor de refracție prin metoda unghiului limită [1—3]

Mărimea unghiului limită la suprafața de separație a două substanțe, depinde numai de indicii de refracție ai acestor substanțe (II, 1). În consecință, dacă se cunoaște indicele de refracție al uneia dintre substanțe, atunci indicele de refracție al celeilalte substanțe poate fi determinat prin măsurarea unghiului limită φ:

$$n_1 = n_2 \sin \varphi. \qquad \text{(II, 2)}$$

Avantajul acestui procedeu constă în faptul, că trebuie măsurat numai un singur unghi, iar corpul cercetat nu trebuie să aibă o formă geome-

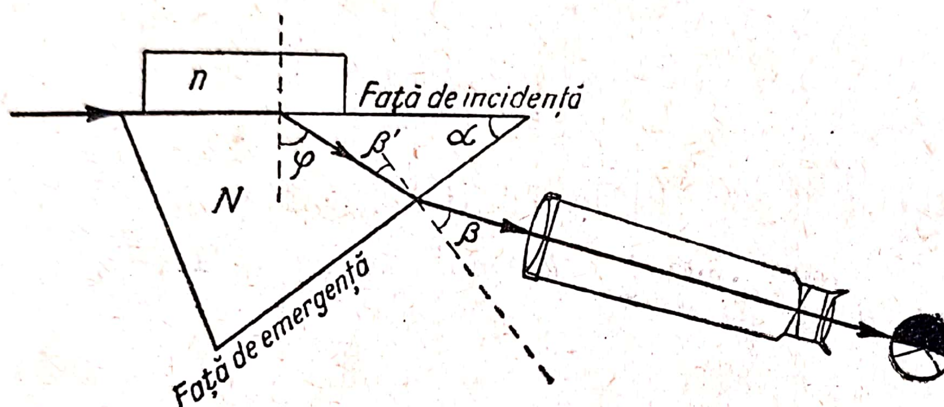


Fig. 5. Schema principială a unui refractometru, bazat pe măsurarea unghiului limită.

trică bine determinată, deoarece pentru observarea reflexiei totale este necesară numai prezența unei suprafețe de separație plane.

Măsurarea unghiului limită pentru determinarea indicilor de refracție a fost folosită, se pare, pentru prima oară de Wollaston, la începutul secolului XIX. De la sfîrșitul secolului XIX, cînd au fost construite aparate speciale adecvate, cum sînt *refractometrele*, metoda unghiului limită a căpătat o răspîndire largă; în prezent ea se folosește ca metoda cea mai importantă de măsurare a indicilor de refracție, în aplicațiile refractometriei în chimie.

Piesa esențială a majorității refractometrelor bazate pe determinarea unghiului limită, este *prisma de măsurare*, confecționată din sticlă optică cu un indice de refracție cunoscut cu precizie (N). Între una din fețele acestei prisme (numită față de *incidență*) și substanța care se măsoară se stabilește un contact optic; aceasta constituie suprafața de separare pe care are loc refracția și reflexia totală. Refracția sau reflexia luminii pe această față se observă în lunetă de obicei prin a doua față (*de emergență*) a prismei (fig. 5).

Scanned with OKEN Scanner

Unghiul α dintre faţa de incidenţă şi faţa de emergenţă se numeşte *unghiul de refringenţă* al prismei. Raza care corespunde unghiului limită φ denumită *raza limită*, după refracţia la suprafaţa de separaţie dintre sticla prismei şi aer, formează cu normala la faţa de emergenţă, un unghi oarecare β.

La examinarea razelor emergente din prismă, apropiate de raza limită, cîmpul vizual al lunetei apare împărţit într-o parte luminată şi o parte întunecată, iar limita de separaţie dintre acestea corespunde razei limită.

Diferitele tipuri de refractometre, cu unghi limită, se deosebesc prin mărimea unghiului de refringenţă al prismelor de măsurare, prin mărimea indicilor lor de refracţie, prin construcţia mecanismelor goniometrice şi prin sursele de lumină folosite.

Orice refractometru cu unghi limită poate fi folosit la măsurarea indicilor de refracţie, numai în anumite limite ale valorilor lor; în această privinţă refractometrele nu sînt aparate pe deplin universale. Limita superioară a indicilor de refracţie n, măsuraţi, depinde de indicele de refracţie al sticlei N din care este confecţionată prisma de măsurare. Este evident, că la observarea unghiului limită, după procedeul arătat în fig. 5, trebuie respectată inegalitatea $n < N$, adică indicele de refracţie măsurat trebuie să fie mai mic decît indicele de refracţie al prismei de măsurare. Limita inferioară a indicelor de refracţie n măsuraţi, depinde de construcţia aparatului (de unghiul α, dimensiunile prismelor, mecanismul goniometric).

După cum rezultă din cele de mai sus, prin metoda unghiului limită nu se măsoară de obicei direct unghiul limită φ, ci unghiul β, dintre raza limită şi normala la faţa de emergenţă.

Formula care stabileşte relaţia dintre mărimea unghiului β şi indicele de refracţie al substanţei cercetate n, poate fi dedusă cu uşurinţă din studiul refracţiei razei limită pe faţetele prismei. Pentru reflexia totală pe faţa de incidenţă este valabilă relaţia:

$$\sin \varphi = \frac{n}{N}, \qquad \text{(II, 3)}$$

iar pentru refracţia pe faţa de emergenţă:

$$\sin \beta = N \sin \beta', \qquad \text{(II, 4)}$$

în care caz:

$$\beta' = \pm (\varphi - \alpha) \text{ sau } \varphi = \alpha \pm \beta'. \qquad \text{(II, 5)}$$

Semnul « plus » din ecuaţiile (II, 5) se referă la cazul în care raza limită se abate de la normală în spre muchia refringentă a prismei,

Scanned with OKEN Scanner

în modul arătat în fig. 5, iar semnul « minus » se referă la cazul cînd unghiul limită se situează de cealaltă parte a normalei.

Eliminînd unghiurile intermediare β' și φ din ecuațiile (II, 3), (II, 4) și (II, 5) se obține:

$$n = \sin\alpha \sqrt{N^2 - \sin^2\beta} \pm \cos\alpha \sin\beta. \qquad \text{(II, 6)}$$

Această formulă stă la baza tuturor calculelor la măsurătorile efectuate prin metoda unghiului limită cu prismă. Cu ajutorul formulei (II, 6) se calculează indicii de refracție n, scările refractometrelor și tabelele auxiliare acestora.

Diferențiind (II, 6) în raport cu N, α sau β, se pot obține ușor relațiile necesare pentru calculul erorilor posibile ale măsurătorii. Cea mai importantă dintre acestea este relația folosită la calculul neconcordanței valorii reale a indicelui de refracție al sticlei prismei față de cea folosită la calcularea valorii N. Eroarea ΔN atrage după sine o eroare în determinarea lui n egală cu:

$$\Delta n = \frac{N \sin\alpha}{\sqrt{N^2 - \sin^2\beta}} \Delta N. \qquad \text{(II, 7)}$$

Formula (II, 7) se folosește în special pentru introducerea corecțiilor de temperatură, cînd ΔN este provocată de abaterea temperaturii prismei de la cea standard.

3. Unele variante ale metodei unghiului limită

Procedeul de observare a reflexiei totale pe fața prismei transparente, descris mai sus, constituie o variantă importantă a metodei unghiului limită. Acest procedeu se folosește la majoritatea refractometrelor, de diferite construcții, destinate măsurării indicilor de refracție ai lichidelor și solidelor izotrope. Refractometrele cu unghi limită, prevăzute cu o prismă de sticlă, sînt însă nepotrivite pentru măsurători la temperaturi foarte înalte sau la temperaturi foarte joase. Refractometrele de acest tip sînt totodată neadecvate pentru măsurarea indicilor de refracție ai cristalelor anizotrope și pentru determinările în domeniile invizibile ale spectrului. De aceea, înainte de a expune în mod amănunțit, în capitolele următoare, tehnica măsurătorilor cu refractometre cu prisme, trebuie examinate alte variante ale metodei unghiului limită, folosite în cazurile speciale menționate.

Procedeul emisferei de sticlă. În această variantă a metodei unghiului limită, lumina nu se refractă pe fețele unei prisme, ci pe fețele unei

Scanned with OKEN Scanner

emisfere de sticlă cu un indice de refracție mare. Se stabilește un contact optic între substanța cercetată și suprafața plană a emisferei și se iluminează cu un fascicul de raze razante la față, după cum se arată în fig. 6. Prin lunetă se observă limita de separație dintre partea luminată și cea întunecată a cîmpului vizual, care corespunde razei limită care se refractă în centrul emisferei.

Razele care merg de la centrul emisferei în direcție radială, nu se refractă pe suprafața sferică și de aceea mecanismul goniometric permite determinarea directă a unghiului limită φ. Indicele de refracție al substanței cercetate se calculează după formula simplă (II, 2), în care scop trebuie cunoscut indicele de refracție al sticlei din care este confecționată emisfera.

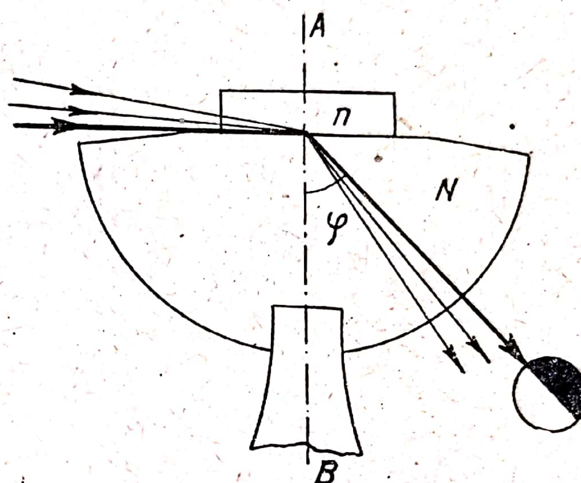


Fig. 6. Mersul razelor la măsurarea unghiului limită pe fața unei emisfere.

Condiția de observare a razei limită în direcție radială necesită suprapunerea exactă a centrului emisferei cu axa de rotire a lunetei. Necesitatea unei puneri la punct speciale a emisferei (destul de complicată) legată de acest fapt, face ca acest procedeu să fie mai puțin convenabil, pentru măsurători precise, decît procedeul cu prismă. Totuși, în comparație cu prisma, emisfera are un avantaj foarte important la măsurarea indicilor de refracție ai corpurilor anizotrope. Acest avantaj constă în posibilitatea de a se schimba după nevoie poziția corpului cercetat față de razele care cad pe acesta, prin rotirea emisferei în jurul axei verticale *AB* (fig. 6).

La măsurarea indicilor de refracție ai cristalelor anizotrope, acestea trebuie orientate în mod determinat față de razele de lumină. De aceea procedeul cu emisferă se folosește pe larg în diferitele modele de *cristalo-refractometre*, utilizate în cercetări mineralogice și cristalografice. O descriere amănunțită a tehnicii măsurătorilor cu modelul răspîndit de cristalorefractometrul Abbé este dată în manualul lui A. K. Boldîrev [4].

Procedeul cu plăci plan-paralele. Aproape concomitent cu apariția primelor refractometre, Wiedmann [5] a propus un procedeu simplu de măsurare a unghiului limită la suprafața de separație cu aerul și nu cu sticla prismei (sau emisferei) de măsurare ca în aparatele menționate mai sus.

În figura 7 se arată schematic principiul acestui procedeu. Două plăci plan paralele, transparente, A_1 și A_2, sînt lipite pe fețe astfel încît între ele să existe un strat fin de aer B. Ambele plăci sînt cufundate într-un lichid, aflat în vasul cu ferestrele O_1 și O_2. Plăcile pot fi rotite în lichid în jurul axei verticale, perpendiculare pe planul figurii, măsurînd unghiul de rotire.

Dacă se privește un fascicul de raze paralele, prin vasul cu lichid, rotind plăcile, la un unghi de rotire anumit, pe suprafața de separație cu stratul de aer se produce o reflexie totală. În acest moment, în cîmpul vizual, se observă limite de separație între cîmpul întunecat și cel luminat corespunzătoare razei limită.

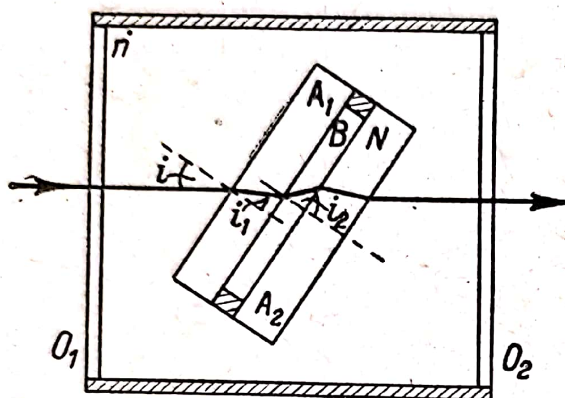


Fig. 7. Măsurarea indicilor de refracție prin procedeul plăcilor plan paralele.

Claritatea cu care se distinge limita de separație dintre cîmpul întunecat și cel luminat, depinde de grosimea stratului de aer care se alege pe cale experimentală punînd între fețele plăcilor una sau mai multe foițe de mică de grosimea necesară.

Razele care cad din lichidul cu indicele de refracție n, pe placa cu indicele de refracție N, sub unghiul i, se refractă la început pe suprafața de separație cu lichidul, iar apoi pe cea cu stratul de aer.

Conform legii refracției (I, 1a), la suprafața de separație dintre placă și lichid este satisfăcută relația:

$$n \sin i = N \sin i_1, \tag{II, 8}$$

iar la suprafața de separație cu stratul de aer:

$$N \sin i_1 = \sin i_2, \tag{II, 9}$$

de unde:

$$n \sin i = \sin i_2. \tag{II, 10}$$

Pentru raza limită, $i_2 = 90°$ și $\sin i_2 = 1$, în consecință:

$$n = \frac{1}{\sin i_{\text{limită}}}. \tag{II, 11}$$

Prin urmare, cunoscînd unghiul i la care începe reflexia totală, se poate determina indicele de refracție al lichidului cercetat. În practică se măsoară unghiul de rotire al plăcilor de la o poziție a reflexiei

totale, pînă la a doua, cînd normala la suprafața plăcilor formează același unghi i cu raza incidentă, dar în partea opusă. Acest unghi de rotire θ este evident egal cu $2i$ și în loc de (II, 11) se poate scrie:

$$n = \frac{1}{\sin \frac{\theta}{2}} = \operatorname{cosec} \frac{\theta}{2} . \qquad \text{(II, 12)}$$

O particularitate importantă a procedeului Wiedemann constă în faptul, că indicele de refracție al plăcilor (N) poate rămîne necunoscut, iar dimensiunile plăcilor nu joacă un rol hotărîtor [1]).

Stratul de aer dintre plăci poate fi evacuat și, în felul acesta, se pot măsura direct indicii de refracție absoluți. Datorită acestor particularități, procedeul cu plăci plan-paralele este adecvat pentru măsurători absolute, în intervale largi de temperatură și de lungimi de undă. Procedeul lui Wiedemann s-a dovedit a fi extrem de util în special la determinarea indicilor de refracție ai gazelor lichefiate (v. de exemplu [6]).

Recent a fost descrisă tehnica măsurătorii cu ajutorul acestei metode în intervalul de lungimi de undă cuprins între 1 000 și 200 mμ, folosind spectrofotometrul fotoelectric tip Beckmann [7].

Pentru măsurători după metoda lui Wiedemann, este necesară o cantitate relativ mare de lichid de cercetat, ceea ce constituie un dezavantaj al acestui procedeu.

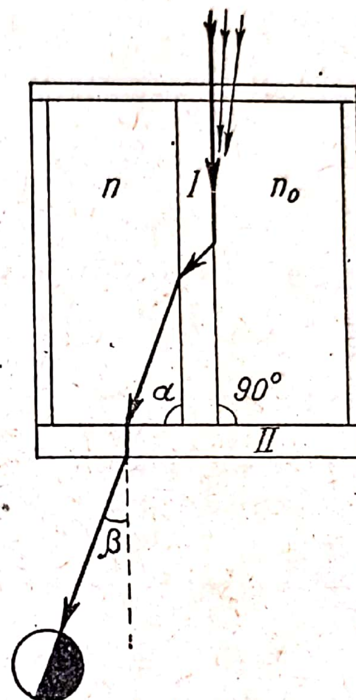


Fig. 8. Măsurarea unei diferențe între indicii de refracție a două lichide după Hallwachs.

Măsurarea unor diferențe mici între indicii de refracție la lichide, după Hallwachs. Precizia măsurării indicilor de refracție cu refractometrele moderne cu prisme de sticlă, nu depășește cîteva unități 10^{-5}. Totuși, precizia măsurătorii unor diferențe mici între indicii de refracție la lichide (de exemplu, între o soluție diluată și solventul respectiv) poate fi mult mărită prin folosirea unei variante a metodei unghiului limită, propusă de Hallwachs [8].

---

[1]) Trebuie respectată numai relația $n<N$. În caz contrar, cînd indicele de refracție al lichidului este mai mare decît cel al plăcilor, unghiul limită observat corespunde indicelui de refracție N. Această circumstanță poate fi folosită la determinarea indicilor de refracție ai plăcilor plane paralele; în acest scop ele se scufundă într-un lichid foarte refringent ($n>N$) și măsurătorile se efectuează în modul descris mai sus.

În procedeul Hallwachs, lichidele de comparat se plasează în compartimentele unei cuve a cărei secțiune orizontală este arătată în fig. 8.

Peretele despărțitor al cuvei (I) și unul din pereții (II), sînt confecționați din plăci plane paralele și sînt riguros perpendiculare între ele. Ceilalți pereți ai cuvei se confecționează din sticlă simplă de oglindă.

Cuva se așază pe suprafața goniometrului și se iluminează cu lumină monocromatică, astfel încît aceasta să fie razantă la peretele despărțitor, dinspre partea lichidului mai puțin refringent. Partea cuvei cu lichidul mai refringent ($n > n_0$) joacă în acest caz, rolul prismei de măsurare cu un unghi de refringență $\alpha = 90°$. Unghiul de emergență al razei limită se măsoară cu goniometrul.

Formula de bază (II, 6), pentru cazul examinat, ia forma următoare:

$$n_0 = \sqrt{n^2 - \sin^2 \beta}. \qquad \text{(II, 13)}$$

Ținînd seamă că în cazul de față diferența $n - n_0$ este mică și $n_0 \approx n$, relația (II, 13) poate fi transformată în:

$$n - n_0 = \frac{\sin^2 \beta}{2n_0}. \qquad \text{(II, 14)}$$

Precizia măsurării diferenței $n - n_0$ este determinată de precizia măsurării unghiului β, conform formulei:

$$\Delta n = \frac{\sin \beta \cos \beta}{n_0} \Delta \beta, \qquad \text{(II, 15)}$$

care poate fi dedusă ușor prin diferențierea relației (II, 14). Formula obținută (II, 15) ilustrează o particularitate interesantă a metodei unghiului limită: precizia măsurării diferenței $n - n_0$ este cu atît mai mare, cu cît este mai mic unghiul β (adică cu cît diferența $n - n_0$ este mai mică). Această proprietate stă la baza procedeului lui Hallwachs.

La compararea indicilor de refracție ai soluțiilor apoase și a apei ($n_0 = 1,333$), la o precizie de măsurare a unghiului β de un minut ($\Delta \beta = 1'$), conform (II, 15), corespunde precizia următoare a determinării lui $n - n_0$ (în unități la a cincea zecimală):

β	2,5°	5°	10°	20°
$(n - n_0) \cdot 10^5$	45	285	1 131	4 3[illegible]8
$\Delta (n - n_0) \cdot 10^5$	1,0	1,9	3,7	7,1

Dacă se ține seama că unghiul β poate fi măsurat ușor cu o precizie pînă la 0,1′, atunci este ușor de văzut, că prin procedeul lui Hallwachs

se pot măsura diferenţe mici de indici de refracţie (< 0,01), cu o precizie pînă la a şasea zecimală (10^{-6}).

Trebuie avut totuşi în vedere că pentru asigurarea unei astfel de precizii, este necesară respectarea riguroasă a aceleaşi temperaturi în toate părţile cuvei. În afară de aceasta, condiţiile de observare a razei limită pe măsură ce unghiul β scade, devin tot mai puţin favorabile, limita de separaţie se observă din ce în ce mai puţin clar şi precizia fixării ei scade.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

Refractometre de tip Pulfrich

1. Principiul de funcționare și construcție [1, 3, 4]

Refractometrul Pulfrich este un aparat de bază folosit pentru lucrări speciale de cercetare în domeniul aplicațiilor refractometriei în chimie. Un model tipic de refractometru Pulfrich și piesele lui principale sînt arătate în fig. 9.

Caracteristica refractometrelor Pulfrich o constituie folosirea unor surse de lumină cu un spectru de linii și a unor prisme de măsurare cu un unghi de refringență de 90°. Substituind $\alpha = 90°$ în formula fundamentală (II, 6), se obține formula pentru determinarea indicelui de refracție cu refractometrele de acest tip:

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}. \qquad \text{(III, 1)}$$

Mersul razelor în prisma refractometrului Pulfrich este arătat schematic în fig. 10.

Pentru măsurarea indicilor de refracție ai lichidelor la suprafața de incidență (superioară) a prismei se lipește un păhărel de sticlă în care se toarnă lichidul de cercetat (fig. 11). Marginile feței superioare a prismei sînt șlefuite sferic astfel încît fața de incidență are forma unui cerc cu raza ceva mai mică decît raza interioară a păhărelului. Partea inferioară a păhărelului este de asemenea șlefuită sferic, rodată după partea sferică a prismei. La o astfel de construcție a prismei și cuvei, razele care trec razant pe fața de incidență traversează prisma deasupra locului de lipire a cuvei și nu sînt abătute de stratul de clei.

Mecanismul pentru măsurarea unghiului β se compune dintr-o lunetă îmbinată ermetic cu un disc gradat și un vernier pentru citirea minutelor (subdiviziunilor). În afară de aceasta, pentru citirea zecimilor de minut, la măsurătorile precise ale unor diferențe mici de unghiuri, există un șurub micrometric racordat la discul gradat cu ajutorul unui opritor (fig. 9). În planul focal al ocularului lunetei sînt

Scanned with OKEN Scanner

așezate firele reticulare orientate în timpul măsurătorilor asupra limitei de separație a reflecției interne.

La examinarea limitei de separație a reflecției totale în lunetă se observă o serie de benzi spectrale, a căror lățime depinde de poziția

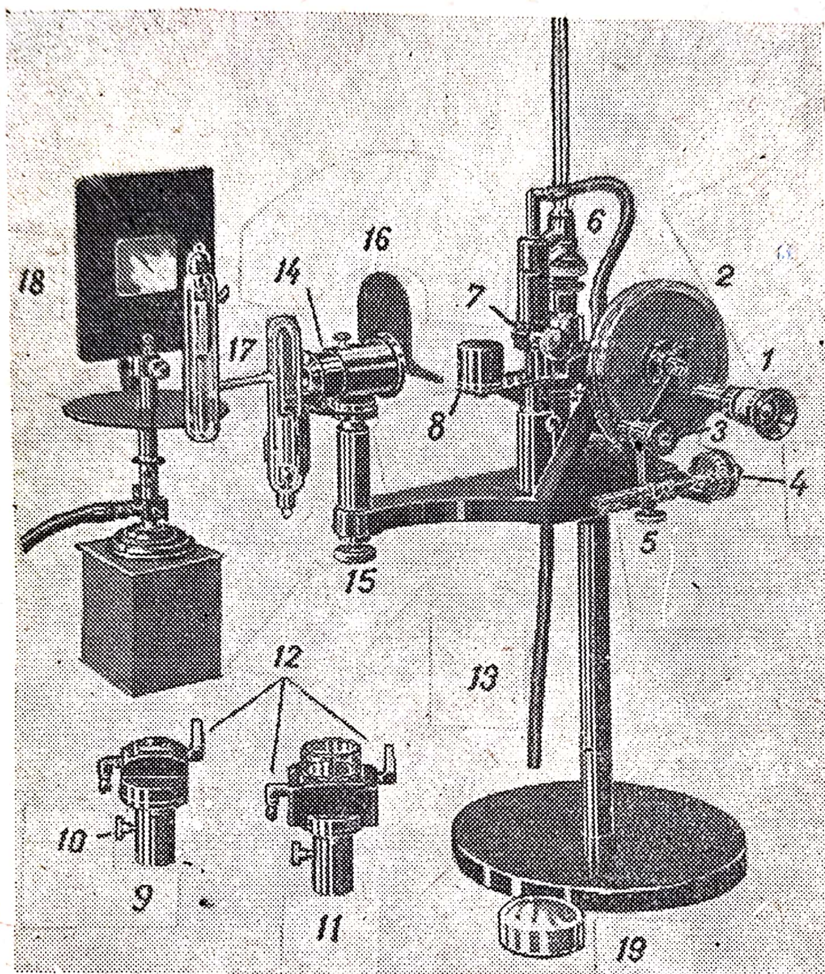


Fig. 9. Refractometrul Pulfrich:

1 — lunetă; *2* — disc gradat; *3* — lupa de citire a vernierului discului gradat; *4* — șurubul micrometric; *5* — opritor; *6* — dispozitiv de încălzire prevăzut cu termometru; *7* — șurubul dispozitivului de încălzire; *8* — prismă de reflexie pentru trecerea rapidă la alte surse de lumină; *9* — consolă demontabilă cu prismă de măsurare; *10* — șurub de fixare; *11* — prismă de măsurare cu cuvă pentru măsurări diferențiale la lichide; *12* — ștuț pentru alimentarea apei de termostatare în camera prismei; *13* — furtun pentru evacuarea apei de termostatare; *14* — condensator; *15* — șurub pentru deplasarea verticală a condensatorului; *16* — diagrama condensatorului; *17* — tub Geissler; *18* — lampă de sodiu; *19* — șablon de sticlă pentru fixarea și ștergerea cuvelor.

diafragmei condensatorului care delimitează în partea superioară fasciculul de raze care cade pe prismă (fig. 10). Prin rotirea diafragmei se poate regla lățimea benzilor separînd astfel liniile spectrale apropiate.

Scanned with OKEN Scanner

Poziţia relativă a benzilor spectrale depinde de raporturile valorilor numerice ale dispersiei substanţei de măsurat şi a sticlei prismei. Cu cît ele se deosebesc mai mult cu atît este mai vizibilă distanţa dintre benzi. De obicei, dispersia substanţei de măsurat este mai mică decît dispersia sticlei prismei şi în partea superioară a cîmpului vizual se situează liniile roşii, iar în partea inferioară liniile albastre şi violete. Poziţia liniilor este inversă (neobişnuită) cînd dispersia substanţei este mai mare decît dispersia prismei.

Pentru a măsura unghiul β, firele reticulare trebuie să fie aduse la limita *superioară* (clară)[1]) a benzii spectrale (ca în fig. 12) şi să se efectueze citirea pe discul gradat cu ajutorul vernierului.

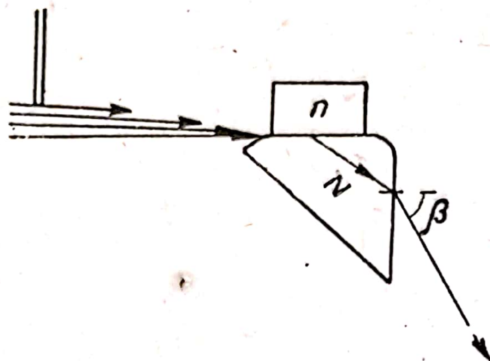


Fig. 10. Mersul razelor în prisma de măsurare a refractometrului Pulfrich.

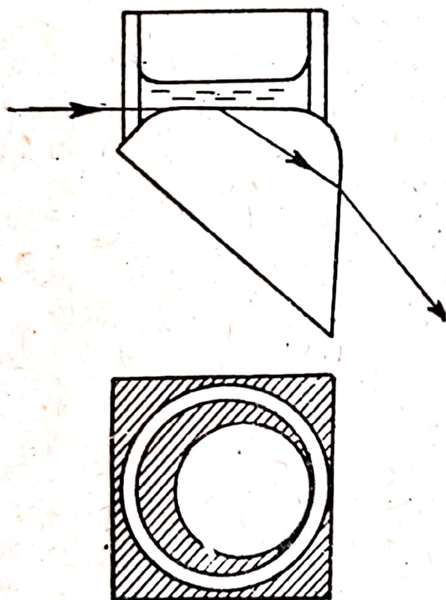


Fig. 11. Cuvă pentru determinări cu lichide.

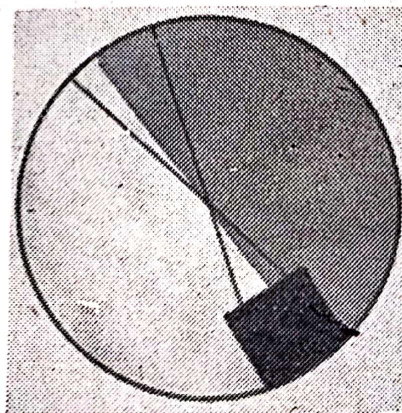


Fig. 12. Potrivirea firelor reticulare pe limita de separaţie.

La refractometrul Pulfrich se anexează cîteva prisme, fiecare din ele fiind destinată pentru măsurători, în anumite limite, ale lui *n*.

---

[1]) O eroare frecventă provine din fixarea firelor reticulare în mijlocul benzii spectrale şi nu la limita superioară. Lăţimea benzii spectrale, şi în consecinţă poziţia centrului ei, depinde de poziţia diafragmei condensatorului. Rezultatele măsurătorilor, la o astfel de fixare necorectă a firelor reticulare, vor fi mai mici decît valorile reale ale indicilor de refracţie.

O trusă completă anexată la un refractometru Pulfrich de marca Zeiss se compune din cinci prisme notate prin cifre romane pe carcasă.

Prisma I se confecţionează din sticlă flint şi este destinată pentru măsurători cu probe lichide şi solide care au n cuprins între limitele 1,30 şi 1,61.

Prisma II este confecţionată din sticlă flint grea ($N_D = 1{,}76$) şi permite măsurarea lui n în limitele cuprinse între 1,47 şi 1,75.

Prisma III se confecţionează dintr-o sticlă de calitate specială cu un indice de refracţie foarte mare (1,85—1,9) şi serveşte la măsurarea lui n a unor sticle şi lichide anorganice, foarte refringente, care nu se încadrează în intervalul indicilor prismei II.

Prismele IV şi V se confecţionează din aceleaşi sticle ca şi I respectiv II, dar sînt prevăzute cu cuve cu pereţi despărţitori netransparenţi şi sînt destinate pentru măsurători comparative precise cu lichide avînd indici de refracţie apropiaţi.

La fiecare prismă este ataşată o tabelă pentru transformarea unghiurilor β în indici de refracţie, calculată după formula (III, 1). Indicii de refracţie ai prismelor care nu sînt confecţionate în acelaşi timp şi provin din serii diferite de sticlă se deosebesc întrucîtva. Seria de sticlă la aparatele Zeiss, se notează printr-o literă latină la numărul prismei (de exemplu I^e, II^e etc.). Trebuie verificată concordanţa notării seriei pe prismă şi în tabele.

2. Pregătirea măsurătorilor [1. 2]

Utilarea locului de muncă. Cînd se lucrează cu refractometre Pulfrich, nu trebuie să fie complet întuneric în cameră.

Dacă sursa de lumină este suficient de intensă, refractometrul poate fi instalat în partea umbrită a laboratorului. La masa de lucru trebuie să fie tras curentul electric pentru alimentarea surselor de lumină şi a termostatului. Dacă aparatul nu are o iluminare proprie a scărilor, atunci în partea dreaptă se aşază o lampă mobilă cu bec mat, cu un dispozitiv pentru protecţia ochilor de lumina directă. La dreapta aparatului se lasă un loc pentru notarea rezultatelor măsurătorilor.

La determinările cu lichide este necesară o termostatare minuţioasă şi, de aceea, în apropierea refractometrului se instalează un termostat cu recirculaţie, cuplat prin tuburi de cauciuc scurte cu cămaşa prismelor şi cu dispozitivul de încălzire. Cînd se lucrează cu lichide, este de dorit ca în apropiere să fie un robinet de apă cu o trompă de apă pentru spălarea şi uscarea prismelor cu păhărele (vezi mai jos).

Pe masă trebuie să se găsească flaconul cu solvent (alcool, eter sau amestecul lor) pentru curăţirea prismelor, o rezervă de hîrtie de filtru tăiată mărunt şi pipete de sticlă curate (de tip medicinal).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru măsurarea indicilor de refracție ai substanțelor solide trebuie avute de asemenea la îndemînă flacoane cu lichide foarte refringente și o cîrpă moale curată, pentru ștergerea prismelor și a probelor.

Temperatura camerei nu trebuie să difere mult de temperatura normală (20°C). La determinări precise cu lichide este de dorit termostatarea încăperii.

Încleierea cuvelor. Cuvele (paharele) pentru lichide pot fi lipite pe prismă cu orice clei sau ciment *insolubil în lichidul de cercetat*. Dacă se lucrează cu soluții apoase, se poate folosi balsam de Canada sau soluții de celuloid în acetonă și acetat de amil. Pentru majoritatea lichidelor organice se folosește guma arabică [1]) sau un amestec de sticlă solubilă cu talc. Se poate folosi în bune condițiuni cleiul universal BF-2. Se recomandă totodată și folosirea cimentului dentar [2].

Cleiul se aplică pe emisfera de sticlă mată, care se găsește printre accesoriile aparatului (fig. 9). Șliful sferic al cuvei se așază pe stratul de clei de pe emisferă și prin mișcări rotative, cleiul se distribuie prin șlif într-un strat uniform. Apoi, cu o cîrpă curată, se scoate cleiul în exces de pe pereții cuvei și se așază pe prisma de măsurare.

Cuva se așază excentric față de fața de incidență șlefuită, după cum se arată în partea inferioară a fig. 11, se presează și se lasă timp de cîteva ore pînă la uscarea cleiului.

Dacă o cuvă este corect încleiată, cleiul nu trebuie să iasă de sub șlif, iar pe șlif nu trebuie să rămînă bule de aer.

Pentru deslipire, cuva se lasă un timp îndelungat, împreună cu prisma într-un solvent adecvat (apă — pentru guma arabică, acetonă — pentru celuloid etc.). Cimentul dentar se deslipește umectînd șliful cu acid clorhidric (1 : 1).

Montarea prismelor. Din trusă se alege prisma cu indicele de refracție corespunzător, se așază pe tija cu secțiunea triunghiulară a stativului și se fixează în mod obligatoriu cu șurubul de blocare *10* (fig. 9). Pentru măsurători cu lichide, se stabilește legătura dintre cămașa prismei, termostatul de recirculație și dispozitivul de încălzire *6*, prin intermediul tuburilor de cauciuc fixate pe ștuțurile *12*. Stuțul inferior se leagă cu tubul de cauciuc care vine de la termostat.

Determinarea punctului zero. Într-un aparat de construcție ideală discul gradat trebuie să indice zero cînd axul optic al lunetei este perpendicular pe fața de emergență (verticală) a prismei. De obicei, această condiție nu este riguros respectată și la poziția menționată a lunetei, scara discului gradat indică un unghi oarecare θ_0, denumit *punctul zero*

---

[1]) Clei vegetal.

al prismei. La măsurarea unghiului β, acest punct zero trebuie scăzut din indicația scării θ:

$$\beta = \theta - \theta_0 . \qquad \text{(III, 2)}$$

Pentru determinarea punctului zero servește un *dispozitiv de autocolimație* special reprezentat schematic în fig. 13. În apropierea ocularului, în lunetă se găsește o prismă mică de autocolimație A, care proiectează razele care vin de la sursa auxiliară S de-a lungul axului lunetei pe fața de emergență a prismei P. După reflecția pe această față, razele cad din nou în cîmpul vizual al lunetei, dacă el este așezat (aproape) perpendicular pe fața prismei. În acest caz, în cîmpul vizual se vede o fereastră luminoasă cu imaginea firelor reticulare (fig. 14). Dacă luneta este reglată riguros perpendicular pe prismă, imaginea firelor reticulare trebuie să coincidă exact cu firele reticulare sau să se așeze simetric față de ele, după cum se arată în figurile 14, *a* și *b* [1]). În caz contrar, se observă o deplasare nesimetrică a imaginii (fig. 14, *c* și *d*). Pentru

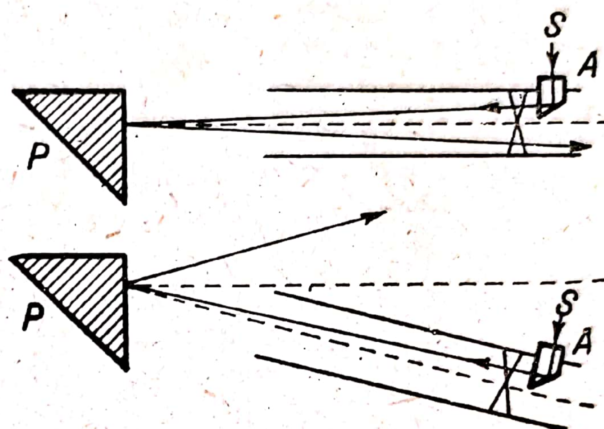


Fig. 13. Schema mecanismului de autocolimație:
A — prismă de autocolimație; S — sursă auxiliară de lumină; P — prismă de măsurare.

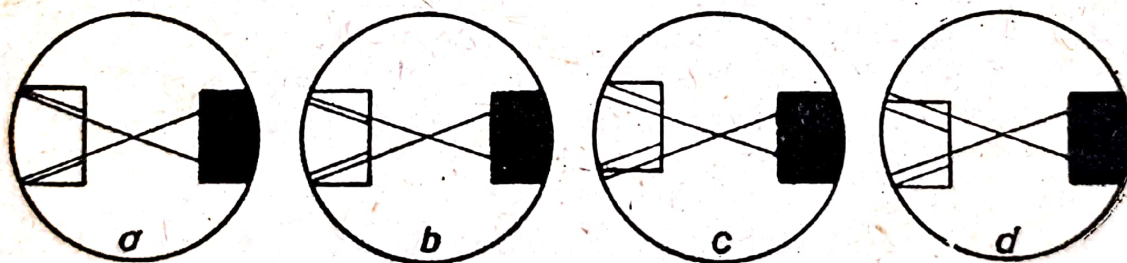


Fig. 14. Determinarea punctului zero:
a sau *b* — luneta este așezată perpendicular pe prismă; *c* sau *d* — luneta este înclinată față de prismă.

a determina punctul zero, se deblochează opritorul și se rotește cu mîna luneta cu discul gradat, pînă cînd zero-ul vernierului coincide

---

[1]) Deplasarea simetrică a imaginii este provocată de poziția neperpendiculară a axei lunetei pe muchia de refringență a prismei. La măsurarea lui n cu o precizie pînă la $1 \cdot 10^{-4}$ se poate admite o astfel de deplasare mică, dar în refractometrele Pulfrich de precizie (cap. V) există dispozitive speciale pentru evitarea ei.

Scanned with OKEN Scanner

cu zero-ul scării discului gradat. Apoi discul gradat se oprește. La dreapta, la nivelul prismei A, la o distanță de jumătate de metru, se așază o lampă electrică mobilă [1]), privind în lunetă pînă cînd imaginea firelor reticulare la fereastra luminoasă (fig. 14), devine net vizibilă. Apoi se rotește șurubul micrometric pînă cînd firele reticulare și imaginea lor, se așază în modul indicat în fig. 14, *a* sau *b*. Citirea pe discul gradat și pe vernier la o astfel de reglare dă punctul zero θ_0 cu o precizie pînă la 1′. Dacă trebuie determinat cu o precizie mai mare, atunci se folosește scara șurubului micrometric, după cum se arată în paragraful « Măsurători diferențiale ». În acest caz se suprapun de cîteva ori liniile zero ale discului gradat și vernierului, notînd indicația (medie) a tamburului micrometric, iar apoi se potrivește imaginea simetrică a firelor reticulare și se notează din nou indicațiile micrometrului. Diferența acestor două citiri pe micrometru dă θ_0 cu o precizie pînă la 0,1 — 0,2′.

Punctul zero este o mărime constantă pentru fiecare prismă și dacă se lucrează atent ea nu se schimbă în decurs de mai mulți ani. Variațiile punctului zero se pot datora slăbirii prismei în montură sau unor șocuri mecanice puternice suferite de aparat. Înaintea unor măsurători importante și după reîncleierea cuvelor, punctul zero trebuie verificat.

Instalarea surselor de lumină a tuburilor de descărcare (Geissler) cu hidrogen sau cu heliu și a lămpilor de sodiu sau de mercur. Se folosesc tuburi de descărcare în formă de H care se fixează în cleme speciale în fața condensatorului astfel încît partea capilară a tubului să fie pe axul optic al condensatorului (fig. 9). Cu ajutorul unor conductori subțiri, tubul de descărcare se conectează la sursa de înaltă tensiune (cîteva mii de volți) la bobina de inducție, la bobinele auto transformatoare etc. Tubul de descărcare trebuie conectat *numai în timpul măsurătorii* în care scop pe masa de lucru, în partea stîngă, trebuie să se găsească un întrerupător cu buton. Folosirea continuă, îndelungată a tuburilor de descărcare duce la micșorarea clarității liniilor spectrale. De aceea, tubul de descărcare trebuie deconectat imediat după fixarea poziției firelor reticulare.

Pentru prelungirea duratei de funcționare se propune să se lipească cristalohidrați (de exemplu sulfat de cupru) în tuburile de descărcare cu hidrogen [10]. Astfel de tuburi se regenerează prin simpla încălzire a cristalului.

Tuburile Geissler obișnuite de tip didactic sînt potrivite pentru a fi instalate pe refractometrele Pulfrich dacă nu se folosește linia *G′*.

---

[1]) La modelele cele mai noi de refractometre Pulfrich, există o sursă specială de lumină pentru determinarea punctului zero și nu este necesară instalarea unui izvor luminos suplimentar.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se lucrează însă cu substanțe colorate, puterea lor poate fi insuficientă. În literatura de specialitate sînt descrise construcțiile unor tuburi cu hidrogen, puternice, prevăzute cu răcire și cu înlocuirea continuă a hidrogenului [12, 13].

Reglarea prealabilă a poziției tubului de descărcare se efectuează în felul următor. În fața prismei de măsurare se așază vertical o bucată de hîrtie albă și tubul împreună cu clema se rotește în jurul axei verticale pînă cînd pata luminoasă clară de pe foaia de hîrtie se așază în mijlocul prismei [1]). Apoi se deplasează cu atenție tubul în clemă în direcție verticală, astfel încît pata luminoasă să se așeze la nivelul suprafeței superioare a prismei.

Sursa de lumină se reglează definitiv observînd limita de separație din lunetă. La început se deschide orificiul oval al diafragmei obiectivului lunetei [2]). În cuvă se toarnă un lichid oarecare sau se așază proba solidă în modul descris mai jos. Rotind tubul, se caută limita de separație și apoi tubul se fixează în această poziție. Prin rotirea șurubului *7* se ridică sau se coboară sursa de lumină împreună cu condensatorul pînă cînd limita de separație *încetează să se mai deplaseze* în cîmpul vizual. Prin rotirea atentă a clemei cu tubul de descărcare, se atinge claritatea maximă a benzilor spectrale. Lățimea benzilor se reglează prin coborîrea diafragmei condensatorului. Partea întunecată a cîmpului vizual nu trebuie să fie nici prea luminoasă nici complet neagră, astfel încît firele reticulare să fie văzute clar. Gradul de luminozitate a părții întunecate a cîmpului vizual depinde de cantitatea de lumină parazită care cade în lunetă și poate fi reglată prin rotirea diafragmei eliptice dinaintea obiectivului lunetei.

Lămpile electrice de sodiu sau mercur se conectează la rețeaua electrică prin intermediul unor transformatoare sau a unei bobine de șoc atașate la ele. Aceste lămpi se instalează la o distanță de 30—50 cm în spatele refractometrului astfel încît lumina lor să se reflecte pe prisma *8* (fig. 9) și să cadă pe suprafața superioară a prismei de măsurare. În acest caz, prisma de reflecție *8* trebuie să fie întoarsă pînă la refuz, de la observator.

Lămpile de sodiu și mercur se plasează în cămăși metalice cu orificii mici (cu diametrul de 1—2 cm).

Dacă aparatul este bine pus la punct, limita de separație nu trebuie să se deplaseze la deplasări mici ale sursei de lumină și ale prismei de reflecție.

---

[1]) În acest caz prisma de reflecție *8* (fig. 9) trebuie să fie adusă în poziția extremă, mai aproape de observator, iar diafragma condensatorului *16* trebuie ridicată.

[2]) În timp ce nu se lucrează, acest orificiu trebuie închis pentru a evita depunerea prafului pe obiectiv.

Scanned with OKEN Scanner

3. Măsurarea indicilor de refracție ai lichidelor. Termostatarea

Lichidul de cercetat se toarnă în cuvă astfel încît el să acopere suprafața de incidență cu un strat avînd o grosime de 2—3 mm (maximum); pentru aceasta sînt necesari aproximativ 0,5 ml.

Datorită valorii mari a coeficientului de temperatură al indicelui de refracție al lichidelor, atunci cînd se lucrează cu lichide este extrem de importantă menținerea unei temperaturi constante. În acest scop cuva se îmbracă cu o cămașă de lemn (pentru o mai bună izolare termică) și se cufundă cu atenție în lichid tija dispozitivului de încălzire cu termostat, în modul arătat în fig. 15. Încălzitorul se coboară și se ridică cu ajutorul șurubului *7* (fig. 9).

Fig. 15. Montarea încălzitorului la determinările cu lichide:
20— prismă de măsurare; *21* — cămașa prismei de măsurare; *22* — cămașă de lemn; *23* — ramificația de încălzire; *24* — garnitura de etanșare (piesele principale sînt arătate în secțiune).

Trebuie avut grijă ca tija să se situeze exact pe axa cuvei cilindrice și ca lichidul să nu se verse pe marginile ei. Cuva trebuie închisă etanș în partea superioară cu o garnitură de cauciuc sau fetru, *24* (fig. 15).

Înainte de a umple cuva cu lichid, cămașa prismei și dispozitivul de încălzire trebuie să fie încălzite la temperatura dorită cu un curent de apă provenit de la termostatul de recirculație. Temperatura trebuie determinată cu *termometrul pe refractometru* deoarece în intervalul de timp în care apa vine de la termostat ea se poate răci sau încălzi. Pentru a micșora diferența de temperatură dintre refractometru și termostat, lungimea tuburilor de cauciuc trebuie redusă la minimum; tuburile trebuie izolate termic și curentul de apă trebuie intensificat. Totuși, cînd temperatura de lucru se deosebește mult de temperatura camerei, aceste măsuri sînt insuficiente. Dacă temperatura de lucru este mai înaltă decît temperatura camerei, atunci pe tubul de cauciuc prin care vine apa se poate instala un mic încălzitor suplimentar reglat cu un reostat mic [8].

Scanned with OKEN Scanner

Cel mai simplu este să se instaleze termoregulatorul termostatului pe termometrul din refractometru, dar atunci reglarea termoregulatorului trebuie modificată de fiecare dată în funcție de temperatura camerei și de viteza de circulație a apei.

Este extrem de rațională folosirea termostatelor de recirculație cu o încălzire de compensare (fără termoregulator). O schemă simplă a unui astfel de termostat se arată în fig. 16. Termostatul se bazează pe principiul compensării căldurii cedate în atmosfera înconjurătoare. Această cedare de căldură depinde, pentru un termostat dat, numai de diferența dintre temperatura lui și temperatura camerei. Reostatul (sau autotransformatorul) de încălzire compensată, se etalonează empiric în funcție de diferența de temperatură indicată și se prevede cu notațiile corespunzătoare.

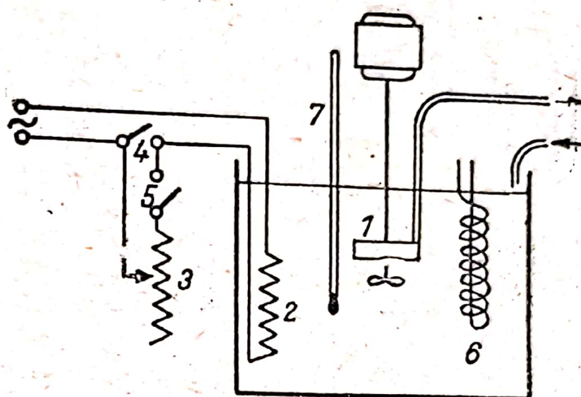


Fig. 16. Schema unui termostat simplu de recirculație cu încălzire de compensare:
1 — pompa centrifugă cu agitator; *2* — încălzitor de 400 W; *3* — reostat de 300 ohmi; *4* — întrerupătorul încălzirii puternice; *5* — întrerupătorul încălzirii slabe; *6* — serpentină pentru răcirea apei; *7* — termometru.

Prin punerea în funcțiune a unei încălziri puternice se ridică repede temperatura termostatului pînă la o temperatură cu aproximativ 0,5°C mai mică decît cea dorită, se întrerupe încălzirea puternică și se pune în funcțiune încălzitorul mic de compensare. Se așteaptă un timp oarecare, pînă cînd se stabilește echilibrul termic, iar apoi, prin punerea în funcțiune pentru un timp scurt a încălzirii puternice se stabilește exact temperatura dorită (verificată cu termometrul refractometrului).

La o capacitate suficientă a termostatului (10 l sau mai mult) se poate realiza astfel cu ușurință o temperatură constantă cu o precizie de ±0,02—0,05°C pentru timp de 1—2 ore, necesar pentru măsurători refractometrice.

Variațiile admisibile ale temperaturii depind de precizia necesară a măsurătorilor și de coeficientul de temperatură $\frac{\partial n}{\partial t}$ al substanței. La măsurarea lui n al lichidelor cu o precizie de $1 \cdot 10^{-4}$ este suficientă o precizie de termostatare de ±0,05—0,1°C. În timpul măsurării dispersiei lichidelor și a altor măsurători diferențiale, variațiile de temperatură nu trebuie să depășească 0,02—0,05°C.

După turnarea lichidului în cuvă trebuie așteptat un anumit timp (5—15 minute), pînă cînd acesta ia temperatura dispozitivului de

Scanned with OKEN Scanner

încălzire. Un criteriu mai bun de stabilire a echilibrului este constanța unghiului limită în timp. Pentru a verifica aceasta, intersecția firelor reticulare se așază pe limita de separație și după cîteva minute se verifică dacă ea nu s-a deplasat. Dacă poziția limitei de separație nu s-a modificat, se efectuează citirea pe discul gradat și pe vernier. Potrivirea firelor reticulare și citirea se repetă; ele trebuie să coincidă pînă la 1′. Unghiul β se calculează cu formula (III, 2) ținînd seama de punctul zero.

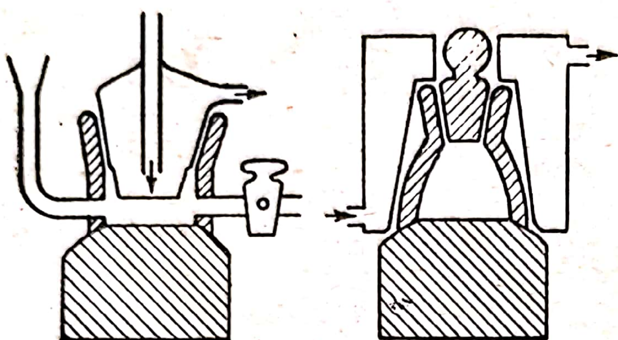


Fig. 17. Cuve închise pentru determinări cu lichide volatile, higroscopice și care se alterează în contact cu aerul.

Indicele de refracție se calculează cu ajutorul tabelelor anexate la aparat sau cu formula (III, 1).

Cuvele obișnuite deschise (fig. 11) nu pot fi folosite la determinări cu amestecuri volatile, cu lichide higroscopice și lichide care suferă modificări în contact cu aerul. În aceste cazuri, etanșarea cu garnitură de cauciuc sau fetru poate fi insuficientă; limita de separație se deplasează în timp, chiar dacă echilibrul este stabilit termic, datorită modificării compoziției probei. Pentru lucrul cu astfel de substanțe s-au propus cuve închise de construcție specială [5] (fig. 17).

După terminarea măsurătorii se ridică încălzitorul, se scoate cămașa de lemn de pe cuvă și lichidul se suge cu pipeta. Capătul pipetei se coboară la suprafața frontală (mată) a prismei fără a atinge prin aceasta suprafața de incidență șlefuită. Sticla prismei este foarte moale, ea se poate zgîria ușor micșorîndu-se astfel claritatea limitei de separație, și precizia măsurătorii.

Pentru spălare se toarnă în cuvă un solvent volatil (alcool, acetonă, eter, eter de petrol) și se scufundă în ea tija încălzitorului, care se șterge apoi cu hîrtie de filtru. Solventul se aspiră cu un tub subțire de cauciuc legat de trompa de apă. Spălarea cu solvent se repetă de cîteva ori după care cuva se usucă cu un curent de aer coborînd în ea tubul de cauciuc de la trompa de apă.

Măsurarea indicelui de refracție al unei probe și curățirea prismei la un aparat pus la punct durează 15—20 minute.

4. Măsurători la temperaturi înalte și corecțiile de temperatură

Dacă temperatura necesară depășește temperatura camerei cu mai mult de 10°C, dispozitivul de încălzire descris nu asigură egalitatea

temperaturii apei care se recirculă și a probei de determinat. Datorită cedării de căldură, temperatura probei este mai mică decît temperatura dispozitivului de încălzire și valorile lui n vor fi puțin mărite. Diferența dintre temperatura probei și a dispozitivului de încălzire este aproximativ proporțională cu diferența dintre temperatura dispozitivului de încălzire și a camerei. Dacă diferența din urmă este egală cu 10°C atunci eroarea în determinarea temperaturii probei este de aproximativ 0,2°C [7]. O termostatare mai perfectă la temperaturi ridicate (pînă la 85°C) poate fi realizată prin amenajarea unei cutii suplimentare de încălzire care include prisma, proba și obiectivul lunetei [6].

La temperaturi înalte trebuie acordată o grijă deosebită stabilității cleiului cuvelor față de acțiunea lichidului măsurat. În lucrarea menționată, la 85°C s-au folosit cuve speciale cu șlif, etanșate cu foiță de aur.

Dacă temperatura de lucru diferă cu mai mult de 5—10°C de cea standard (20°C), trebuie introdusă corecția Δn pentru variația indicelui de refracție al sticlei prismei cu temperatura:

$$n^t = n_{\text{tabelă}} + \Delta n \qquad \text{(III, 3)}$$

($n_{\text{tabelă}}$ este indicile calculat după tabelă, n^t este indicele de refracție real la temperatura t°C).

Corecția Δn se calculează cu formula (II, 7), care pentru cazul $\alpha = 90°$ ia forma:

$$\Delta n = \frac{N}{n} \Delta N, \qquad \text{(III, 4)}$$

în care:

$$\Delta N = \frac{\partial N}{\partial t}(t - 20) \qquad \text{(III, 5)}$$

$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right.$ este coeficientul de temperatură al indicelui de refracție al sticlei prismei iar t este temperatura experimentală$\left.\right)$.

Pentru prismele Zeiss, la valorile numerice ale coeficienților $\frac{\partial N}{\partial t}$, după a cincea zecimală se adaugă valorile următoare:

Liniile spectrale

Prisma	C	D	F	G'
I	0,24	0,28	0,39	0,50
II	0,70	0,77	1,05	1,31
III	1,03	1,21	1,72	2,27

4*

Scanned with OKEN Scanner

În vederea simplificării calculelor, se pot folosi tabelele valorilor $\frac{N}{n} \cdot \frac{\partial N}{\partial t}$. În tabela de mai jos se dau aceste valori pentru prisma I Zeiss:

Valorile $\frac{N}{n} \cdot \frac{\partial N}{\partial t} \cdot 10^5$

n	C	D	F	G'
1,60	0,25	0,29	0,40	0,52
1,50	0,26	0,30	0,42	0,55
1,40	0,28	0,33	0,45	0,59
1,30	0,30	0,35	0,49	0,64

Pentru măsurători precise la temperaturi înalte cu o cămașă suplimentară care înconjoară luneta împreună cu prisma, trebuie ținut seama de variația lui n al aerului cu temperatura, care este de aproximativ $1 \cdot 10^{-5}$ pentru fiecare 7°C.

Exemplu de introducere a corecției de temperatură. Se măsoară indicele de refracție al unei substanțe la 30°C pentru linia D pe prisma I^d a refractometrului Zeiss. Unghiul $\theta = 39°0'$. Punctul zero $\theta_0 = 11'$; în consecință $\beta = 39°0' - 0°11' = 38°49'$.

În tabela atașată la refractometru pentru prisma I^d se găsește pentru $\beta = 38°49'$ valoarea $(n_D)_{tabelă} = 1{,}49473$. Corecția de temperatură Δn se calculează cu formula (III, 4) folosind valoarea $\frac{N}{n} \cdot \frac{\partial N}{\partial t}$ pentru $n_D = 1{,}5$ din tabela de mai sus:

$$\Delta n = \frac{N}{n} \cdot \frac{\partial N}{\partial t} (t - 20) = 0{,}30 \cdot 10^{-5} (30 - 20) = 0{,}00003.$$

În consecință, mărimea căutată n^t este egală cu $n_D^{30} = 1{,}49473 + 0{,}00003 = 1{,}49476$.

5. Măsurarea indicilor de refracție ai solidelor în bucăți mari

Solidul cercetat trebuie să aibă două suprafețe perpendiculare între ele. Una din suprafețe trebuie să fie șlefuită și să aibă o suprafață cuprinsă între 1 și 4 cm². Grosimea probei poate varia de la 0,2 mm pînă la cîțiva cm.

Pentru probele de sticlă se recomandă dimensiunile de 2 × 2 × 1 cm. Pe fețele de lucru ale probei (care vin în contact cu prisma) nu trebuie să fie convexități și cavități.

Contactul optic dintre probă și prismă se asigură printr-un strat subțire de lichid, *cu un indice de refracție mai mare decît al probei.*

Scanned with OKEN Scanner

Lichidele foarte refringente cel mai frecvent folosite și proprietățile lor sînt cuprinse în tabela XX. Suprafața șlefuită a probei și o picătură mică de lichid aplicată pe ea se așază și se presează de suprafața superioară a prismei astfel încît a doua suprafață (verticală) a probei să fie orientată către sursa de lumină. În stratul de lichid de contact nu trebuie să rămînă bule de aer. Dacă lichidul excedentar se scurge pe marginile probei atunci el se îndepărtează cu o hîrtie de filtru.

O sursă de erori specifică ce se manifestă la măsurarea indicilor de refracție ai solidelor, o constituie caracterul neplan-paralel al stratului intermediar de lichid. Eroarea care apare în urma formei de pană a stratului de lichid este cu atît mai însemnată, cu cît este mai mare diferența dintre indicele de refracție al probei și cel al lichidului de contact și cu cît este mai mare unghiul penei. Eroarea datorită « efectului de pană » poate atinge $2 \cdot 10^{-4}$ [1]). De aceea, înainte de a trece la măsurători, trebuie verificat dacă stratul de lichid intermediar are forma unei pene. Forma de pană a stratului de lichid se identifică ușor prin prezența unor benzi de interferență în strat. Aceste benzi pot fi observate direct prin proba transparentă sau prin lunetă. În cazul din urmă se potrivește luneta la limita de separație și într-o lupă puternică se examinează imaginea reală a suprafeței prismei care se găsește aproximativ la 1 cm în fața ocularului lunetei. Benzile de interferență perpendiculare pe muchia de refringență a prismei nu prezintă importanță, însă benzile paralele cu muchia de refringență nu trebuie să fie mai multe de una sau două. Numărul benzilor și poziția lor poate fi schimbată fixînd ușor proba pe prismă cu o clemă. După instalarea probei ea nu mai trebuie atinsă cu mîna în timpul măsurătorii pentru a evita lovirea și încălzirea ei.

Citirea unghiurilor se efectuează la fel ca la lichide.

Proba se ia de pe prismă și se spală cu o cîrpă moale umectată cu alcool.

Determinările cu solide la refractometrul Pulfrich se efectuează numai la temperatura camerei, fără termostatare. Datorită valorilor mici ale coeficientului de temperatură al indicilor de refracție ai solidelor, acest procedeu este admisibil.

6. Măsurarea indicilor de refracție ai pulberilor

Dacă în cuva cu lichid se introduce puțină pulbere astfel încît ea să acopere suprafața de incidență a prismei cu un strat fin atunci limita de separație din cîmpul vizual al lunetei se întinde și dispare.

---

1) O analiză amănunțită a surselor de erori la măsurătorile indicilor de refracție al solidelor se găsește în broșura lui Г. О. Багдыкьянц [1].

O limită de separaţie clară şi vizibilă se păstrează numai dacă indicele de refracţie al lichidului şi al pulberii sînt egale. Pe aceasta se bazează metoda simplă şi precisă (pînă la $\pm 2 \cdot 10^{-4}$) de determinare a indicilor de refracţie ai pulberilor propusă de Le Blanc [9].

Metoda lui Le Blanc poate fi folosită pentru pulberi izotrope cu o dimensiune a particulelor de la 0,01 pînă la 1 mm.

Pentru efectuarea determinării sînt necesare două lichide complet miscibile: unul cu un indice de refracţie mai mic, iar altul cu un indice de refracţie mai mare decît al pulberei cercetate. Pulberea nu trebuie să se dizolve apreciabil în aceste lichide. Pentru multe substanţe organice astfel de lichide pot fi apa şi o soluţie saturată de tetraiodomercuriat de potasiu, iar pentru combinaţii anorganice pot fi hidrocarburile şi derivaţii halogenaţi.

În cuvă se toarnă 1—2 ml de lichid puţin refringent şi se introduc cîteva miligrame de pulbere cercetată. Apoi se adaugă încet, picătură cu picătură, sub agitare continuă, un lichid puternic refringent. Cînd indicele de refracţie al lichidului se apropie de indicele de refracţie al pulberii, se poate observa în lunetă o bandă luminoasă întinsă. Adăugînd ulterior cu atenţie al doilea lichid, limita de separaţie devine tot mai clară iar cînd indicele de refracţie al lichidului şi al pulberii se egalează, limita de separaţie devine netă. Acest moment poate fi

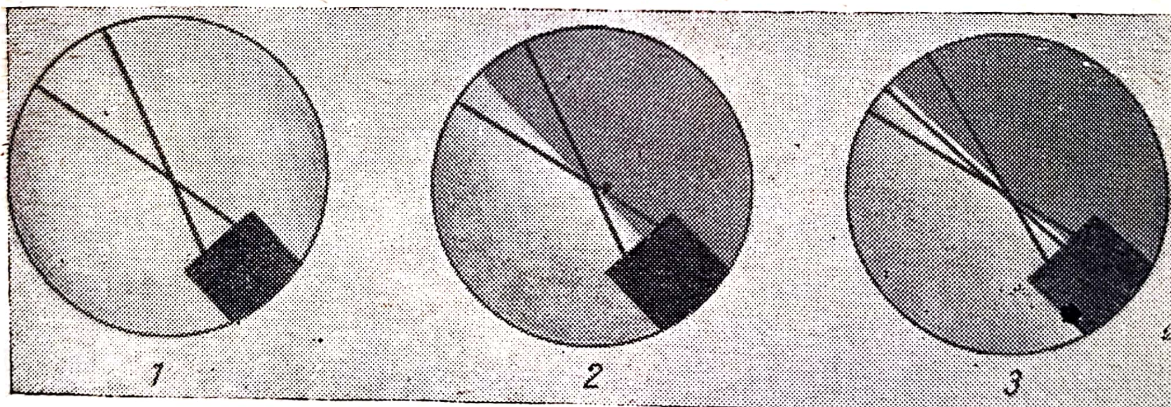


Fig. 18. Determinarea indicilor de refracţie ai pulberilor, după Le Blanc: *1* — $n_{\text{lichid}} \neq n_{\text{solid}}$; *2* — $n_{\text{lichid}} = n_{\text{solid}}$; *3* — n_{lichid} este ceva mai mare decît n_{solid} .

stabilit cu precizie deoarece o mărire ulterioară foarte mică a lui *n* al lichidului duce la apariţia unei benzi înguste luminoase, care desparte limita de separaţie de partea întunecată a cîmpului vizual (fig. 18).

Prin aşezarea intersecţiei firelor reticulare la limita de separaţie dintre porţiunea întunecată şi cea luminată, se obţine o valoare suficient de precisă a unghiului β corespunzător indicelui de refracţie al pulberii.

7. Măsurători diferențiale. Măsurarea dispersiei

Măsurătorile absolute descrise mai sus ale lui n se efectuează, la refractometrul Pulfrich, de obicei cu o precizie de $1 \cdot 10^{-4}$. Totuși diferențe mici ale indicilor de refracție (pînă la 0,01—0,03) pot fi măsurate mult mai precis la acest aparat și anume: pînă la $2-3 \cdot 10^{-5}$.

Citirea exactă a unor diferențe mici între unghiuri se efectuează cu ajutorul șurubului micrometric cu o scară liniară și cu tambur (fig. 19). O singură rotire a șurubului micrometric corespunde la 20′. Numărul rotirilor totale este indicat pe scara liniară care cuprinde 5° cu diviziuni de cîte 20′. Fracțiunile de rotație (cu o precizie pînă la 1/200) se măsoară pe scara tamburului cu diviziuni de 0,1′; drept reper servește muchia scării liniare.

Pentru compararea indicilor de refracție a două lichide (de exemplu al unei soluții și al solventului respectiv) se folosesc prismele IV și V ale căror cuve sînt prevăzute cu două despărțituri. Cînd în aceste despărțituri se toarnă lichidele comparate, în cîmpul vizual al lunetei se observă cîte două limite de separație de fiecare culoare. Pentru a stabili căreia din probele comparate îi aparțin limitele de separație, pe diafragma dinaintea obiectivului, în afară de orificiul eliptic, există două orificii semieliptice. Prin aceste fante semieliptice se pot observa separat

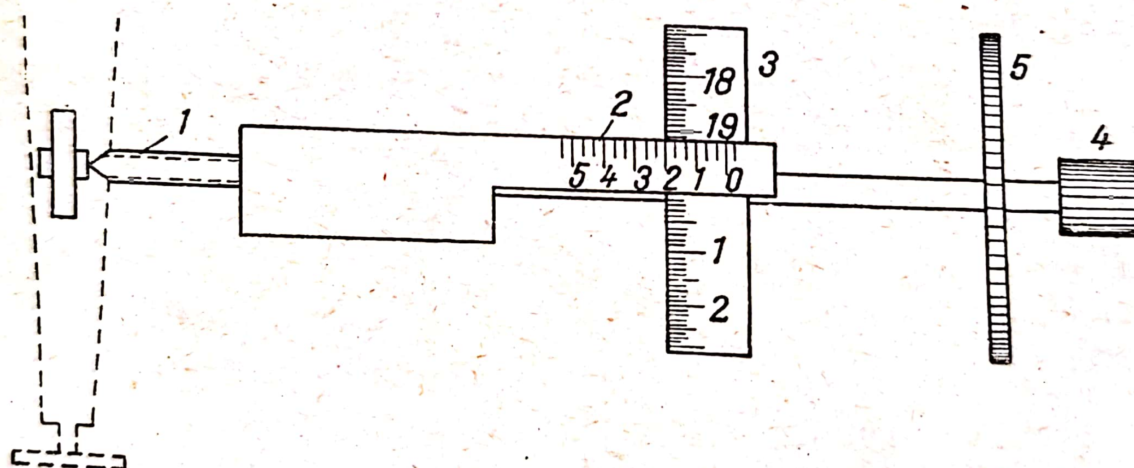


Fig. 19. Șurub micrometric și scările lui:
1 — șurub micrometric; *2* — scară liniară gradată; *3* — tambur cu scară; *4* — buton pentru rotirea rapidă a șurubului; *5* — disc pentru rotirea lentă și reglarea precisă a șurubului.

limitele de la partea dreaptă și partea stîngă a cuvei, adică de la fiecare din probele comparate.

La măsurători diferențiale, la început, tamburul micrometrului se fixează la diviziunea zero a scării liniare, apoi deblocînd opritorul se fixează luneta astfel încît intersecția firelor reticulare să fie situată puțin deasupra (mai la dreapta) liniei superioare dintre limitele de

Scanned with OKEN Scanner

separație comparate și se fixează luneta în această poziție. Pentru toate deplasările ulterioare ale lunetei se manevrează numai șurubul micrometric, fără a atinge opritorul.

Intersecția firelor reticulare se așază exact pe limita de separație superioară și se efectuează citirea pe discul gradat și pe vernier, determinînd unghiul β ca de obicei. În afară de aceasta se notează indicațiile micrometrului (gradele și treimile de grad, pe scara liniară iar minutele și zecimile de minut, pe scara tamburului). Fixarea poziției intersecției firelor reticulare se repetă de 3—5 ori; indicațiile micrometrului trebuie să se reproducă cu o precizie pînă la 0,1′. Media acestor citiri constituie *prima citire pe micrometru* (M_1).

Rotind apoi șurubul micrometric, se fixează firele reticulare pe a doua limită de separație. Pentru rotirea rapidă a șurubului, în cazul unor limite de separație mult distanțate, se manevrează butonul *4*, iar pentru reglarea fină se folosește discul *5* (fig. 19).

Orientarea și citirile pe micrometru se repetă de cîteva ori și se ia valoarea medie (M_2). Diferența $M_2 - M_1$ dă valoarea exactă a diferenței unghiurilor corespunzătoare $\beta_2 - \beta_1$; în consecință:

$$\beta_2 = \beta_1 + (M_2 - M_1). \qquad \text{(III, 6)}$$

Din mărimile β_1 și β_2 se calculează n_1 și n_2 în modul obișnuit. Mărimile absolute n_1 și n_2 se obțin cu o precizie de numai $1 \cdot 10^{-4}$, întrucît valorile absolute β_1 și β_2 sînt determinate pînă la 1′ (vernierul!). Totuși diferența $n_2 - n_1$ este determinată aproximativ de cinci ori mai precis (pînă la $2 \cdot 10^{-5}$), corespunzător cu precizia măsurării diferenței $\beta_2 - \beta_1$ cu micrometrul, pînă la 0,1—0,2′.

Măsurătorile diferențiale de pe sectoarele scurte ale șurubului micrometric (pînă la 1°) sînt destul de sigure; totuși dacă micrometrul se folosește pînă la capacitatea maximă (pînă la 4—5°) atunci el trebuie verificat cu discul gradat. Cel mai simplu procedeu de verificare constă în suprapunerea consecutivă repetată a liniei zero a vernierului peste diviziunile corespunzătoare gradelor de pe discul gradat și înregistrarea concomitentă a indicațiilor scării micrometrului. Dacă se constată diferențe, atunci, pe baza rezultatelor verificării se trasează curba corecțiilor față de scara micrometrului.

În absența prismelor IV și V se pot efectua măsurători diferențiale la lichide, cu ajutorul prismelor obișnuite I—III recurgînd la schimbarea consecutivă a probelor. În acest caz precizia determinării se poate micșora în oarecare măsură și trebuie acordată o atenție deosebită termostatării precise (pînă la ± 0,02 °C).

Pentru măsurarea precisă a diferenței indicilor de refracție a două probe de sticlă, ele se încleiază și se șlefuiesc împreună cu o probă obișnuită și se așază pe prismă astfel încît planul încleierii să fie perpen-

dicular pe muchia de refringență a prismei. Măsurătorile ulterioare se efectuează în modul descris mai sus, dar fără termostatare.

Pentru măsurarea dispersiei se folosește de asemenea șurubul micrometric, în modul descris mai sus. Firele reticulare se aduc consecutiv pe liniile măsurate și se notează indicațiile micrometrului, iar pe discul gradat citirea se efectuează numai o singură dată, de obicei pentru linia roșie[1]).

Tabelele de calcul atașate la refractometru conțin datele pentru liniile spectrale ale hidrogenului, liniile e și g ale mercurului precum și pentru liniile D ale sodiului și d ale heliului.

Dacă dispersia trebuie măsurată pentru alte linii, se folosesc două procedee. În primul rînd se pot interpola datele din tabele pentru indicii de refracție ai prismelor N_λ la lungimea de undă necesară, folosind formula de dispersie a lui Hartmann (I, 63) sau pe cale grafică. Valorile N_λ obținute se folosesc pentru calculele ulterioare cu formula de bază (III, 1).

O altă cale constă în determinarea experimentală a unghiului β_λ pentru proba etalon cu n_λ exact cunoscut și calcularea lui N_λ cu formula (III, 1). Pentru a ușura calculele, în loc de a calcula N_λ, se poate determina corecția Δn_λ față de valorile din tabele $n_{\text{tabelă}}$, pentru o altă linie:

$$n_\lambda = n_{\text{tabelă}} + \Delta n_\lambda . \qquad \text{(III, 7)}$$

Δn_λ poate fi calculat din valoarea experimentală $n_{\text{tabelă}}$ pentru un etalon cu n_λ cunoscut cu ajutorul formulei (III, 4) care, în cazul dat, ia forma:

$$\Delta n_\lambda = n_\lambda - n_{\text{tabelă}} = \frac{A}{n_{\text{tabelă}}} \qquad \text{(III, 8)}$$

(A este o constantă empirică).

Exemplu de calcule la măsurători de dispersie. Se măsoară dispersia medie $n_F^{20} - n_C^{20}$ a substanței pe prisma I^d cu punctul zero $\theta_0 = 10{,}5'$. Citirea pe discul gradat și pe vernier pentru linia roșie este $\theta_C = 44°\,25'$. În consecință unghiul $\beta_C = 44°\,25' - 0°10{,}5' = 44°14{,}5'$. Fixarea firelor reticulare pe linia de separație roșie C s-a efectuat de cinci ori iar citirile pe scara șurubului micrometric au fost: $0°2{,}1'$; $0°2{,}0'$; $0°2{,}1'$; $0°2{,}2'$; $0°2{,}1'$. Valoarea medie $M_1 = 0°2{,}1'$. Apoi cu ajutorul șurubului micrometric, firele reticulare au fost aduse pe limita de separație albastră F. Fixarea și citirile pe scara micrometrului au fost repetate de cinci ori, obținînd rezultatele următoare: $1°38{,}5'$;

---

[1]) În cazul ordinei «inverse» a liniei, citirea se face pentru cea violetă sau albastră.

1°38,5′; 1°38,6′; 1°38,4; 1°38,4′. Valoarea medie $M_2 = 1°38,5'$. Mărimea unghiului β_F pentru linia albastră se găsește cu formula (III, 6), folosind valorile medii ale citirilor pe micrometru: $\beta_F = \beta_C + (M_2 - M_1) = 44°14,5' + (1°38,5' - 0°2,1') = 45°50,9'$.

În tabela anexată la aparat se găsesc valorile corespunzătoare $\beta_C = 44°14,5'$ și $\beta_F = 45°50,9'$, $n_C^{20} = 1,45758$ și $n_F^{20} = 1,46703$. De aci rezultă că dispersia medie $n_F^{20} - n_C^{20} = 1,46703 - 1,45758 = 0,00945$.

8. Verificarea refractometrelor Pulfrich

Chiar aparatele fabricate la cele mai bune uzine pot da rezultate neprecise din cauza abaterilor întîmplătoare ale lui N, ai prismelor de măsurare, de la valorile medii specificate în tabelele de calcul de către uzina producătoare.

Pentru verificarea refractometrelor se măsoară probele etalon cu indici de refracție exact cunoscuți. Ca astfel de etaloane servesc de obicei sticle optice sau lichide organice stabile, ai căror indici de refracție sînt măsurați riguros cu goniometre sau refractometre de precizie (v. cap. V). Dacă nu există probe cu indici de refracție exact măsurați, atunci se folosesc ca etaloane preparate foarte pure, bine studiate și descrise în literatură. Pentru verificarea prismelor I și IV ca substanță etalon poate servi apa distilată; valorile precise ale indicilor ei de refracție sînt cuprinse în tabelele II și III.

Pentru verificarea altor prisme se pot folosi substanțele cele mai accesibile, ușor purificabile și stabile, dintre cele indicate în tabela IV. Folosirea acestor substanțe în calitate de etaloane trebuie să fie precedată de purificarea lor minuțioasă și verificarea gradului de puritate prin determinarea precisă a temperaturii de topire, a densității și a temperaturii de fierbere.

Fiecare prismă trebuie verificată pentru toate lungimile de undă la care urmează să se lucreze.

Dacă respectînd regulile de lucru descrise mai sus, valorile obținute pentru n_λ ai etaloanelor diferă de cele reale cu mai mult decît $1 \cdot 10^{-4}$, atunci probabil că indicii de refracție ai sticlelor prismelor (N) indicați în tabele sînt inexacți. Eroarea ΔN poate fi calculată cu ajutorul formulei (III, 4) din eroarea experimentală Δn de la măsurarea etalonului:

$$N \Delta N = n \Delta n. \qquad \text{(III, 9)}$$

Determinînd $N \Delta N$, în toate măsurătorile următoare se pot introduce ușor corecțiile corespunzătoare Δn, folosind formula (III, 4):

$$\Delta n = \frac{N \Delta N}{n}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru simplificarea calculelor se recomandă întocmirea unei tabele suplimentare cu corecţii pentru tabelele de calcul, stabilind valorile Δn pentru diferiţi n după fiecare 0,01—0,05 unităţi.

Corecţiile Δn trebuie, bineînţeles, determinate separat pentru fiecare lungime de undă.

Justeţea corecţiilor stabilite în felul acesta trebuie confirmată prin măsurarea unor etaloane suplimentare cu diferiţi indici de refracţie.

Trebuie avut în vedere totodată că la determinările efectuate pe lichide, neprecizia termometrului ataşat la aparat poate constitui o sursă de eroare. Termometrul refractometrului trebuie confruntat cu un termometru normal de laborator prin cufundarea în termostat pînă la capătul inferior al monturii metalice.

Exemplu de verificare a unui refractometru cu etaloane. Pentru apa bidistilată la 20,0°C, citirea pe discul gradat şi pe vernier dă $\theta = 67°23'$ (linia D, prisma I^f). Punctul zero $\theta_0 = 11'$. Unghiul β este egal cu $\theta - \theta_0 = 67°23' - 11' = 67°12'$. În tabela anexată la refractometru se găseşte valoarea corespunzătoare a indicelui de refracţie $n_D^{20} = 1,33217$. Valoarea n_D^{20} a apei este egală cu 1,33299 (v. tabela IV). Refractometrul dă în consecinţă o abatere $\Delta n = 1,33299 - 1,33217 = 0,00082$, care depăşeşte mult erorile experimentale posibile. Se admite că această abatere se datoreşte neconcordanţei tabelelor de calcul cu valoarea reală N_D a prismei şi se calculează constanta $N\Delta N$ (III, 9):

$$N\Delta N = 1,33299 \cdot 8,2 \cdot 10^{-4} = 10,9 \cdot 10^{-4}.$$

Se verifică justeţea ipotezei (în privinţa cauzei abaterii) prin măsurarea unor etaloane suplimentare:

a) Pentru benzen (la 20,0°C, pentru linia D) se obţine unghiul $\theta = 37°49'$. De aici $\beta = 37°50' - 11' = 37°39'$. În tabela de calcul se găseşte valoarea corespunzătoare $n_D^{20} = 1,50045$. Corecţia corespunzătoare este:

$$\Delta n = \frac{N\Delta N}{n} = \frac{10,9 \cdot 10^{-4}}{1,50045} = 7,3 \cdot 10^{-4}.$$

Valoarea corectată n_D^{20} este egală cu $1,50045 + 0,00073 = 1,50118$. Conform datelor din literatură (tabela III) benzenul are $n_D^{20} = 1,50112$.

Luînd în considerare erorile experimentale posibile şi ţinînd seama de corecţia Δn, rezultatul măsurării n_D^{20} al preparatului etalon poate fi acceptat ca fiind pe deplin satisfăcător.

b) Pentru un preparat etalon de n-heptan, la 20,0°C, se obţine: $\theta_D = 57°2'$, $\beta_D = 57°21' - 11' = 56°51'$ ceea ce corespunde cu $n_D^{20} = 1,38690$. Corecţia Δn este egală cu:

$$\Delta n = \frac{10,9 \cdot 10^{-4}}{1,38690} = 7,9 \cdot 10^{-4}.$$

Valoarea corectată $n_D^{20} = 1,38690 + 0,00079 = 1,38769$ este în bună concordanţă cu datele din literatură ($n_D^{20} = 1,38764$ conform tabelei IV). Prin urmare, controlul cu etaloane confirmă necesitatea introducerii corecţiei Δn precum şi valoarea numerică $N_D\Delta N$, găsită prin măsurarea n_D^{20} a apei.

Scanned with OKEN Scanner

9. Refractometrul IRF-23

Caracteristica principală a refractometrului sovietic IRF-23 (fig. 20), care îl deosebește de modelele obișnuite, refractometrele Pulfrich, constă în construcția mult diferită a mecanismului de citire. Discul metalic gradat, cu o gradare destul de grosieră, este înlocuit cu un disc gradat din sticlă cu gradele fin marcate. În locul vernierului se găsește un micrometru cu spirală OMS-7, care permite citirea miimilor și a zecimilor de miimi de grad. Cîmpul vizual al micrometrului cu spirală este reprezentat în fig. 21.

În ocularul micrometrului se găsește o scară verticală cu zece diviziuni dintre care fiecare corespunde la 0,1′. Sutimile și miimile de grad se determină cu ajutorul spiralei rotative cu spire duble. Pasul acestei spirale (deplasarea la o rotire totală) este egal cu distanța dintre diviziunile scării ocularului, deci corespunde la 0,1°. Spirala are o scară circulară cu 100 diviziuni dintre care fiecare corespunde cu 0,001°.

Pentru efectuarea citirii, spirala se rotește cu rotița *6* (din fig. 20) pînă cînd diviziunea corespunzătoare unui grad de pe discul gradat, care se vede printre spirele spiralei, se așază simetric între cele două linii ale spirei spiralei (fig. 21). Numărul acestei diviziuni indică numărul de grade întregi (12° pe fig. 21). Fracțiunile zecimale sînt determinate de numărul diviziunilor întregi ale scării ocularului care au parcurs diviziunea corespunzătoare gradului pe discul gradat (0,2° pe fig. 21).

Sutimile și miimile de grad se citesc cu ajutorul acului indicator pe scara circulară a spiralei. În fig. 21, mecanismul de citire indică 12,2725°.

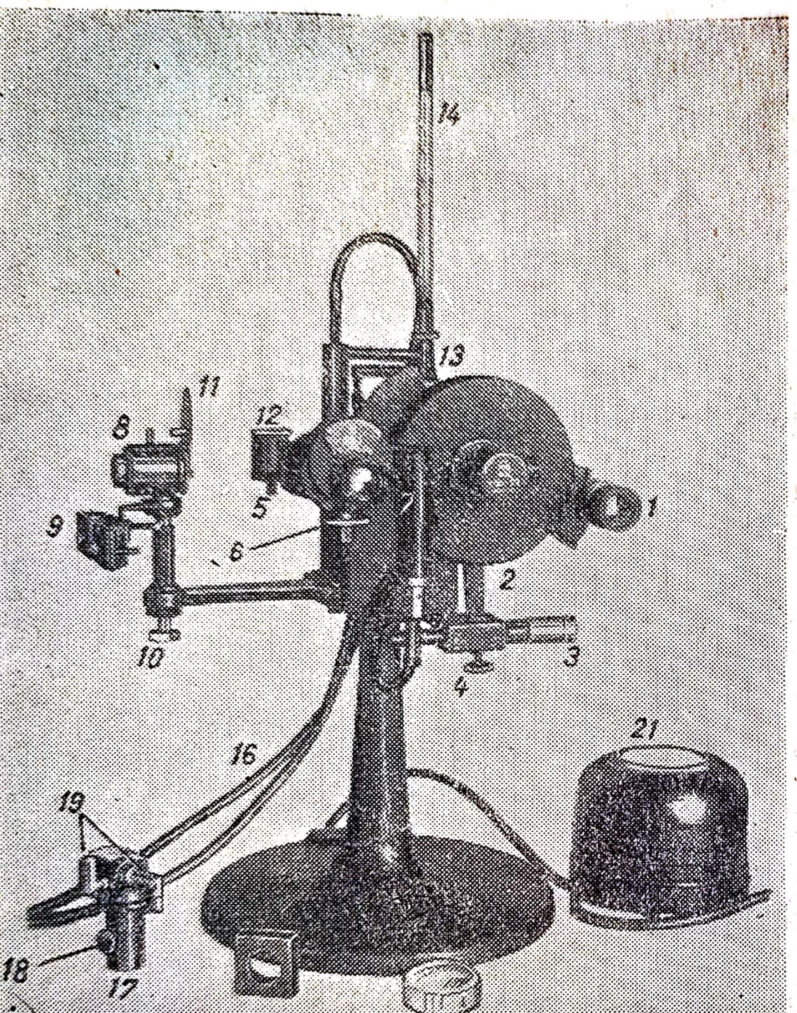
În felul acesta, precizia și comoditatea măsurării unghiurilor se mărește mult și nu mai este necesară scara separată a șurubului micrometric pentru măsurătorile diferențiale. Şurubul micrometric servește la aparatul IRF-23 numai la reglarea exactă a lunetei.

Mecanismul de citire al refractometrului IRF-23 permite să se lărgească mult limitele măsurătorilor diferențiale precise și apropie acest aparat de tipul refractometrelor de precizie (v. cap. V).

Totuși, unele surse de erori instrumentale proprii refractometrelor obișnuite Pulfrich (de exemplu erorile excentricității discului gradat) se mențin și la aparatul IRF-23 și precizia reală a măsurătorii este mai mică decît precizia citirii unghiurilor. Uzina producătoare indică pentru IRF-23 o precizie a măsurătorilor absolute a indicilor de refracție de $\pm 1 \cdot 10^{-4}$, iar a dispersiei pînă la $\pm 3 \cdot 10^{-5}$.

Dintre celelalte perfecționări în construcția refractometrului IRF-23 se poate menționa existența unei diafragme pe prisma de reflecție *12* (fig. 20), care permite utilizarea unor surse de lumină suplimentare cu un spectru de linii (și nu numai monocromatice).

Scanned with OKEN Scanner



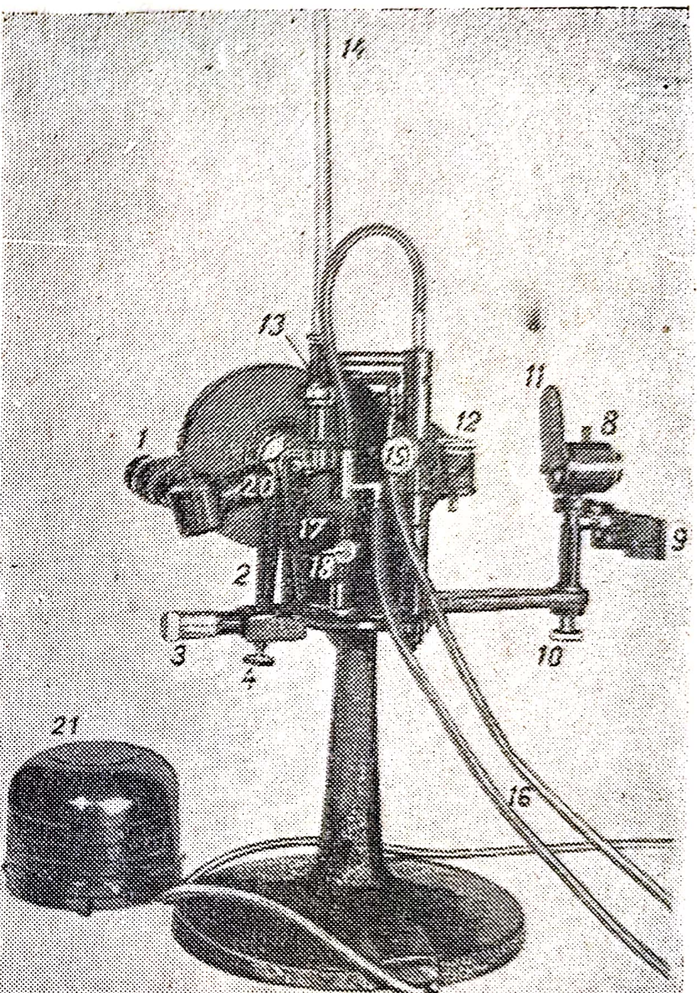


Fig. 20. Refractometru IRF-23:

(*a* — vedere din faţă; *b* — vedere din spate); *1* — ocularul lunetei; *2* — pîrghie pentru reglarea fină a lunetei; *3* — şurubul de reglare fină a lunetei; *4* — opritorul pîrghiei de reglare fină; *5* — ocularul dispozitivului de citire; *6* — butonul dispozitivului de citire; *7* — dispozitivul de iluminare a scării; *8* — condensator; *9* — dispozitiv pentru reglarea tuburilor spectrale; *10* — şurub pentru deplasarea verticală a condensatorului; *11* — diafragma condensatorului; *12* — prismă de reflexie pentru trecerea rapidă la alte surse de lumină; *13* — încălzitor pentru determinări cu lichide; *14* — termometru; *15* — şurub pentru reglarea încălzitorului; *16* — furtun pentru alimentarea apei de termostatare; *17* — consolă cu prisma de măsurare; *18* — şurub de fixare; *19* — ştuţ pentru alimentarea apei în cămaşa prismei; *20* — obiectivul cu diafragmă al lunetei; *21* — transformatorul dispozitivului de iluminare a scării.

Sursa de lumină a mecanismului de citire servește și la iluminarea prismei autocolimatoare la determinarea punctului zero, ceea ce ușurează mult efectuarea acestei operații.

Aparatul are trei prisme de măsurare:

Prisma	N_D	Intervalul de n_D măsurați
I	1,61	1,30—1,60
II	1,74	1,55—1,70
III	1,80	1,65—1,79

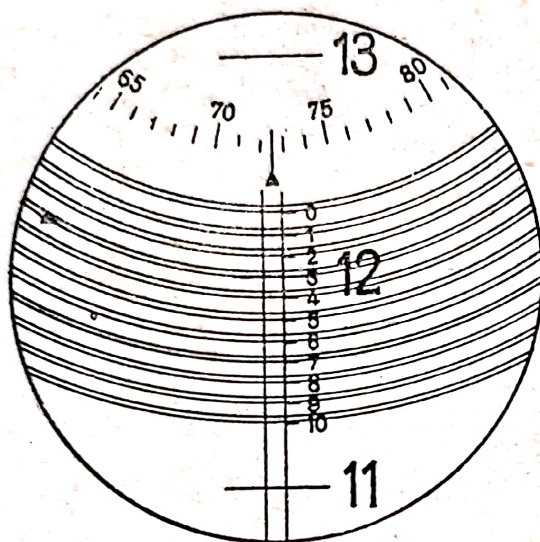


Fig. 21. Cîmpul vizual al micrometrului în spirală (explicațiile sînt în text).

Pentru verificarea prismelor se anexează trei plăci de control din sticlă cu indici de refracție cunoscuți.

Prismele de măsurare IRF-23 se confecționează din sticlele optice F-2, TF-4 și TF-10.

Coeficienții de temperatură ai indicilor de refracție ai acestor sticle, necesari pentru calcularea corecțiilor de temperatură sînt următorii: [1])

Valorile $\frac{\Delta N}{\Delta t} \cdot 10^5$ pentru liniile spectrale

Calitatea sticlei	C	D	e	F	G'
F - 2	0,52	0,58	0,64	0,77	0,95
TF - 4	0,74	0,82	0,91	1,10	1.37
TF - 10	0,90	1,00	1,12	1,35	1,70

Refractometrul IRF-25 este o variantă a refractometrului IRF-23 destinat în special pentru măsurarea indicilor de refracție ai solidelor isotrope (sticlelor). Aparatul IRF-25, spre deosebire de IRF-23, nu are încălzitor și cuve pentru lucrul cu lichide. Printre accesoriile aparatului IRF-25 există trei truse de prisme de măsurare (în total 9 buc.) și un transformator de înaltă tensiune pentru alimentarea tuburilor Geissler; de altfel construcția și piesele aparatului IRF-25 sînt aceleași ca la IRF-23. Conform condițiilor tehnice, precizia datelor obținute la aparatul IRF-25 sînt ceva mai mari și la măsurători diferențiale atinge $\pm 1 \cdot 10^{-5}$.

---

[1]) Aceste date sînt comunicate de N.F. Timofeeva (ГОИ)

Capitolul IV

Refractometre de tip Abbé

1. Particularitățile de construcție [1, 2]

Particularitățile refractometrelor Abbé constau în construcția prismei de măsurare, existența unei prisme suplimentare, numită *prismă de iluminare*, utilizarea luminii « albe » (electrică sau lumina zilei) pentru măsurători și construcția scării.

Prisma de măsurare a aparatului este din sticlă flint grea, cu unghiul de refringență α de aproximativ 60°.

Picătura de lichid cercetat se așază pe fața ipotenuză (suprafața de incidență) a acestei prisme și se strînge cu prisma suplimentară (de iluminare) astfel încît, între fețele ipotenuze ale celor două prisme rămîne un strat foarte subțire (0,1—0,2 mm) de lichid (fig. 22).

Lumina îndreptată asupra prismei suplimentare pătrunde în lichid, se refractă la suprafața lui de contact cu prisma de măsurare, iar apoi se refractă la suprafața de contact cu aerul și pătrunde în lunetă. Din fig. 22 se vede că la o astfel de iluminare a lichidului nu se pot obține raze perfect razante la suprafața de incidență a prismei de măsurare. Întrucît însă, stratul de lichid cercetat este foarte subțire, raza marginală, observată într-un asemenea sistem, în limitele preciziei necesare, corespunde razei limită de reflexie totală. Fața ipotenuză a prismei de iluminare este mată, pentru ca imaginile obiectelor aflate în apropierea sursei de lumină și care întîmplător ar pătrunde în cîmpul vizual al lunetei, să nu împiedice observarea limitei de separație. Calitatea sticlei și mărimea unghiurilor prismei de iluminare nu prezintă importanță.

Prisma de măsurare și de iluminare sînt montate în cămăși metalice goale (*camere*) prin care poate circula apa de termostatare. Suprafețele exterioare ale camerelor, care în timpul funcționării vin în contact cu lichidul analizat, sînt acoperite cu materiale anticorosive (sînt nichelate, aurite sau paladiate). Camerele sînt legate prin balamale și formează împreună *blocul de prisme* care constituie piesa cea mai

importantă a refractometrelor Abbé. Blocul de prisme Abbé are o construcţie ingenioasă, care asigură măsurători precise şi o termostatare sigură în cazul unor cantităţi foarte mici de lichid (0,05 ml).

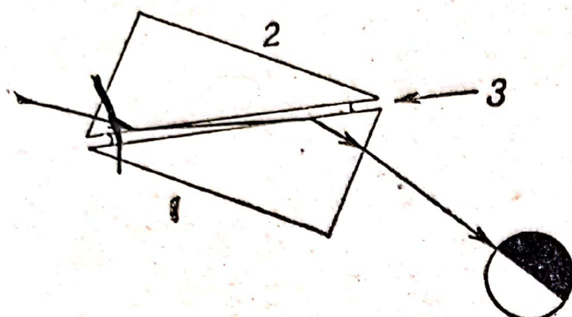


Fig. 22. Schema prismelor refractometrului Abbé:

1 — prismă de măsurare; *2* — prismă de iluminare; *3* — stratul de lichid cercetat.

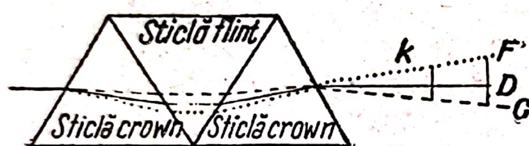


Fig. 23. Prismă Amici.

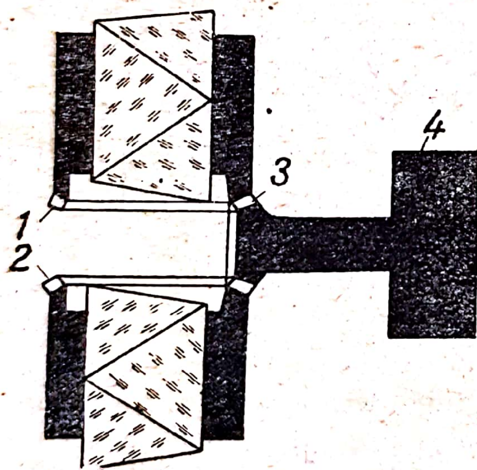


Fig. 24. Schema compensatorului de dispersie:

1 — roata dinţată conică a prismei Amici superioare; *2* — roata dinţată conică a prismei Amici inferioare; *3* — roata dinţată conică a butonului; *4* — butonul compensatorului.

O altă particularitate esenţială a refractometrului Abbé constă în utilizarea luminii albe la măsurători. La observarea reflexiei totale în lumina albă, datorită dispersiei, în locul unei limite de separaţie nete între cîmpul luminat şi cel întunecat se obţine o bandă spectrală irizată, neclară. Pentru înlăturarea acestui efect se foloseşte *compensatorul de dispersie*, montat în faţa obiectivului lunetei.

Piesa principală a compensatorului este prisma de observare directă, sau *prisma Amici*.

Prisma Amici este compusă din trei prisme lipite între ele (fig. 23) şi anume cele două marginale sînt din sticlă crown şi cea mijlocie din sticlă flint. Aceste prisme sînt astfel alese, încît razele galbene *D* să treacă prin întregul sistem de prisme fără să-şi schimbe direcţia. În acest caz razele extremităţii roşii a spectrului se abat cu un anumit unghi faţă de direcţia razelor galbene, iar razele verzi, albastre şi violete se abat în partea opusă sub diferite unghiuri, în funcţie de lungimea de undă.

Principiul de funcţionare al compensatorului se reduce la următoarele: din blocul de prisme Abbé, razele de diferite culori ies sub unghiuri diferite, care depind de raportul indicilor de refracţie al lichidului cercetat şi al prismei de măsurare (n_λ şi N_λ). Diferenţa dintre unghiurile sub care părăsesc prisma razele roşii (*C*) şi cele albastre (*F*), numită *dispersie unghiulară* $\Delta\beta$, diferă de la o probă la alta. Dacă în calea fasciculului de raze

Scanned with OKEN Scanner

colorate, care părăsesc prisma de măsurare, se așază prisma Amici în așa fel ca dispersia ei unghiulară (K în fig. 23) să fie egală ca mărime și de semn opus cu dispersia unghiulară $\Delta\beta$, atunci dispersia totală a sistemului (bloc compensator) este egală cu zero. În acest caz fasciculul de raze colorate se reunește într-o rază albă, a cărei direcție coincide cu direcția razei limită galbene D. În acest caz, linia de extincție (de reflexie totală) se prezintă sub forma unei limite de separație nete între partea întunecată și cea luminată a cîmpului vizual,

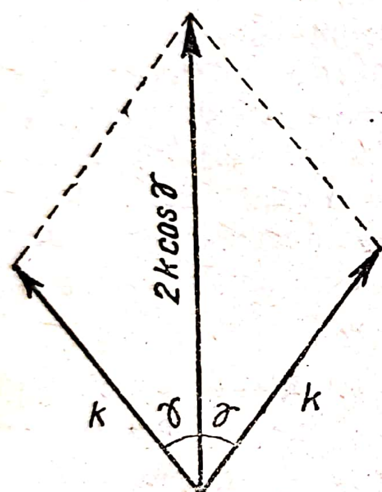


Fig. 25. Însumarea dispersiei unghiulare a prismelor compensatorului, la rotirea lor.

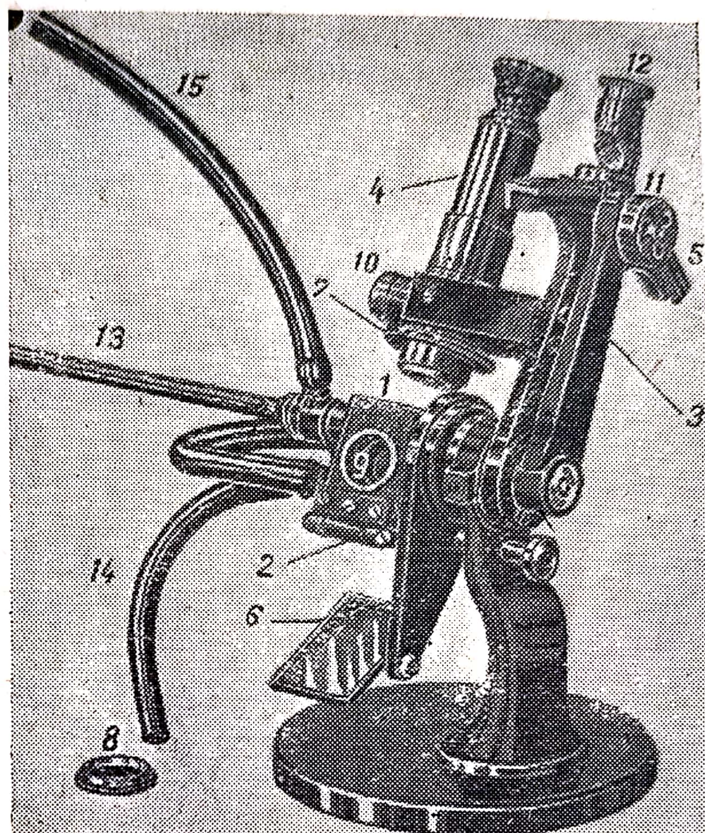


Fig. 26. Refractometrul Abbé:

1 — camera prismei de măsurare; *2* — camera prismei de iluminare; *3* — alidada; *4* — lunetă; *5* — scară cu n_D în formă de sector circular; *6* — oglindă; *7* — scara compensatorului; *8* — capacul ferestrei pentru determinări în lumină reflectată; *9* — fereastră pentru determinări în lumina reflectată; *10* — butonul compensatorului; *11* — butonul alidadei; *12* — lupa de citire; *13* — termometru; *14* — furtun pentru alimentarea apei de termostatare; *15* — furtun pentru evacuarea apei de termostatare.

iar poziția acesteia corespunde razei limită D, cu toate că la iluminare s-a folosit lumină albă.

Compensatorul de dispersie al refractometrelor universale Abbé constă din două prisme Amici, absolut identice, montate în suporturi cu angrenaje conice *1* și *2* (fig. 24). Angrenajele prismelor sînt cuplate cu un al treilea angrenaj conic *3* acționat de butonul *4* (fig. 24; în fig. 26 butonul *10*). La rotirea butonului, angrenajul superior 1 se rotește împreună cu prisma Amici superioară cu un unghi oarecare β în jurul axului vertical, care coincide cu axul lunetei. În același timp, angrenajul inferior *2* se rotește împreună cu prisma sa, cu același unghi în sens opus. Dispersia unghiulară totală a compensatorului ($\Delta\beta$)

la o astfel de rotire a prismelor Amici variază, însumîndu-se din dispersiile prismelor (k) după regula de adunare a vectorilor (fig. 25) trecînd prin toate valorile de la $+2k$ pînă la $-2k$:

$$\Delta\beta = 2\,k\cos\gamma \qquad \text{(IV, 1)}$$

Din această formulă se vede că la o rotire completă a prismelor compensatorului, dispersia lui unghiulară, $\Delta\beta$, trece de două ori prin aceeași valoare: o dată la unghiul γ iar a doua oară la $360° - \gamma$. Astfel compensația dispersiei blocului de prisme Abbé (decolorarea limitei de separație) se atinge la două poziții ale compensatorului.

Scara refractometrelor Abbé se gradează direct în valorile indicelui de refracție n_D. Prin urmare nu mai trebuie făcute calcule și întreaga determinare necesită cîteva minute.

Un model tipic de refractometru Abbé este reprezentat în fig. 26. Ușurința manipulării refractometrelor de acest tip, posibilitatea de a măsura indicii de refracție într-un interval mare (1,3–1,7), necesitatea unor cantități mici de lichide de studiat și rapiditatea măsurătorii cu o precizie destul de mare (pînă la $1-2\cdot10^{-4}$) au asigurat refractometrelor Abbé o răspîndire foarte largă în laboratoarele de chimie.

Dintre dezavantajele acestui tip de refractometre se poate menționa o precizie nu prea mare la măsurarea dispersiei (v. § 6), dificultatea de a lucra cu substanțe foarte volatile și necesitatea controlării continue a compensatorului și a scării pentru asigurarea preciziei determinării indicate mai sus.

2. Tehnica de lucru cu lichide

Refractometrul se așază în fața ferestrei sau a unei lămpi electrice de 50—100 wați. Cu ajutorul unei pipete se pun una — două picături din lichidul de cercetat între prismele refractometrului. Aceasta se poate face prin trei procedee:

1. Lichidul se introduce prin orificiul în formă de pîlnie, aflat în partea dreaptă a blocului, fără a-l deschide, slăbindu-l numai iar apoi închizînd clema blocului.

2. Se deschide blocul, se întoarce sectorul și prisma de măsurare, se așază fața ipotenuză în poziție orizontală și se pune pe ea o picătură de lichid. Apoi se închide blocul și se reîntoarce în poziția de lucru[1]).

3. Se deschide blocul și se așază pe prisma inferioară (de iluminare) o picătură de lichid iar apoi se închide repede.

Primul procedeu se aplică la lichidele volatile, cu viscozitate mică, dar necesită de obicei mai mult decît una — două picături. La o cantitate mică de probă este preferabil procedeul al doilea sau al treilea.

[1]) La unele variante ale refractometrului Abbé (IRF-22, RL) prisma de măsurare se așază întotdeauna sub cea de iluminare și nu mai este necesară întoarcerea blocului. În acest caz, al treilea procedeu de introducere a lichidului nu se mai practică.

Scanned with OKEN Scanner

Determinările cu lichide necesită o termostatare obligatorie cu o precizie pînă la $\pm$ 0,1—0,2°C, în care scop prin cămaşa prismelor se trece apă (sau alt lichid), cu o temperatură constantă de la termostatul cu recirculaţie [1]).

Luneta se potriveşte pe limita de separaţie dintre partea luminată şi cea umbrită [2]) prin rotirea butonului alidadei *11* (fig. 26). Prin rotirea oglinzii *6* se potriveşte poziţia celei mai bune iluminări a cîmpului vizual şi ocularul se potriveşte aşa ca să se vadă clar firele reticulare. Apoi prin rotirea butonului compensatorului *10* se elimină coloraţia limitei de separaţie. Cu ajutorul butonului alidadei se aduce intersecţia firelor reticulare pe limita de separaţie dintre cîmpul luminat şi cel întunecat şi se citeşte n_D pe scară cu ajutorul lupei *12* [3]).

Valoarea celei mai mici diviziuni a scării n_D este de 0,001. A patra zecimală (zecimile de miimi) se apreciază vizual după poziţia reperului alidadei; un observator experimentat reproduce fără dificultate citirile sale pînă la o precizie de $1 \cdot 10^{-4}$.

După terminarea citirilor se deschide blocul de prisme şi feţele de lucru ale camerelor şi prismelor se şterg cu o cîrpă moale curată sau cu hîrtie de filtru. Suprafaţa şlefuită a prismei de măsurare trebuie ştearsă cu multă atenţie, *fără apăsare*, pentru a nu deteriora şliful. Prisma se spală apoi cu alcool sau cu eter introducîndu-se cîteva picături de solvent în bloc la fel ca şi lichidul cercetat (prin orificiul în formă de pîlnie). După spălare, prismele se şterg din nou şi blocul se lasă deschis un anumit timp pentru uscare.

Cu ajutorul refractometrului Abbé se pot măsura şi indicii de refracţie ai unor probe semitransparente şi colorate în culori închise, lucrînd *în lumină reflectată*. În acest scop, lumina nu se îndreaptă în prisma de iluminare ci într-o fereastră specială *9* a prismei de măsurare, scoţînd în prealabil capacul *8* (fig. 26). Dacă se lucrează în lumină reflectată, contrastul dintre partea luminată şi cea întunecată a cîmpului vizual este mult mai mic şi limita de separaţie se vede mai greu. Contrastul poate fi mult îmbunătăţit prin folosirea luminii polarizate (v. § 5).

3. Măsurarea la temperaturi înalte şi joase

Condiţiile de termostatare a stratului subţire de lichid închis între camerele prismelor refractometrului Abbé sînt mai bune decît la refractometrul Pulfrich. De aceea, refractometrul Abbé poate fi folosit într-un

[1]) Vezi capitolul precedent.

[2]) În cazul în care cîmpul vizual rămîne întunecat la toate poziţiile alidadei, atunci aceasta indică o umplere defectuoasă cu lichid a spaţiului dintre prisme şi acesta trebuie deci introdus din nou.

[3]) În prealabil scara trebuie focalizată şi bine iluminată prin deplasarea elicoidală a lupei.

interval mai larg de temperatură (aproximativ de la —50 pînă la + 100 °C) și la măsurarea indicilor de refracție ai corpurilor solide topite și ai lichidelor cu temperatură de fierbere scăzută.

La cercetarea grăsimilor și la analiza parafinei se efectuează adesea măsurători la temperaturi ridicate de la 40 pînă la 80—100°C. Pentru efectuarea măsurătorilor la o temperatură de maximum 100°C, blocul cu prisme trebuie izolat termic suplimentar cu plăci de plută și refractometrul trebuie verificat față de etaloane cu n_D^t cunoscuți (hexadecan, cis-decalină). Termostatarea se realizează în acest caz în mod simplu prin circularea unui curent de vapori de apă prin cămașa prismelor [5].

Dacă trebuie lucrat la temperaturi mult mai joase decît temperatura camerei, atunci trebuie luate măsuri împotriva aburirii ferestrei de incidență și în special a celei de emergență a blocului de prisme. În acest scop ferestrele se acoperă cu lamele (de microscop) fixate pe pereții camerelor cu vaselină. Sub lamele se pune pulbere de clorură de calciu care se umectează din exterior cu alcool. Pentru termostatarea la temperaturi joase se trece prin cămașa prismelor isobutan, eter metilic sau propan care fierb într-un sistem închis, la o presiune reglabilă [4].

Scara indicilor de refracție (n_D) se calculează pentru o temperatură standard (de obicei 20° C). Dacă măsurătorile se efectuează la alte temperaturi și sînt necesare valori precise ale lui n_D^t, la citirea lui n_D pe scară trebuie introdusă o corecție de temperatură. Dacă temperatura de lucru (t) nu diferă prea mult de cea standard (t_0), corecțiile față de indicațiile scării pot fi calculate cu formula:

$$\delta n \approx 0,87\,(t - t_0)\,\frac{\Delta N_D}{\Delta t}, \qquad \text{(IV, 2)}$$

în care $\frac{\Delta N_D}{\Delta t}$ este coeficientul de temperatură al indicelui de refracție al sticlei prismei de măsurare [1]).

Admițînd pentru sticla flint grea, din care sînt confecționate prismele Abbé, valoarea medie $\frac{\Delta N_D}{\Delta t} = 0,084 \cdot 10^{-4}$, se obține:

$$\delta n \approx 0,073\,(t - t_0) \cdot 10^{-4}. \qquad \text{(IV, 3)}$$

Din această formulă se vede că pe refractometrul etalonat la 20°C se pot efectua măsurători la 15—25°C, neglijînd corecțiile de tempe-

---

[1]) Formula (IV, 2) rezultă prin simplificarea formulei de bază (II, 7). La refractometrele Abbé unghiul β nu depășește de obicei limitele de $\pm 25°$ astfel încît termenul $\sin^2 \beta$ din formula (II, 7) poate fi neglijat. Coeficientul $0,87 \approx \sin \alpha$.

Scanned with OKEN Scanner

ratură față de scara n_D. La temperaturi de 5 — 15°C, citirile pe scară trebuie micșorate cu $1 \cdot 10^{-4}$, iar la temperaturi de 25—35°C trebuie mărite cu $1 \cdot 10^{-4}$.

Aprecierea exactă a corecțiilor de temperatură δn este dificilă deoarece mărimea lor nu depinde numai de coeficientul de temperatură al sticlei prismei $\frac{\Delta N_D}{\Delta t}$, ci și de dispersia substanței și prismei precum și de temperatura compensatorului.

Firma Hilger recomandă calcularea corecțiilor de temperatură față de indicațiile scărilor refractometrelor sale cu formula:

$$\delta n = r_1 (t_1 - 20) + r_2 Z (t_2 - 20), \qquad \text{(IV, 4)}$$

în care t_1 este temperatura blocului de prisme (în °C), t_2 este temperatura compensatorului determinată cu termometrul auxiliar, al cărui rezervor se atașează din exterior la compensator, Z este citirea pe scara compensatorului, r_1 și r_2 sînt coeficienți care depind de indicele de refracție al probei; acești coeficienți au valorile următoare:

n_D	$r_1 \cdot 10^5$	$r_2 \cdot 10^5$
1,30	0,68	0,0624
1,40	0,67	0,0556
1,50	0,67	0,0472
1,60	0,67	0,0364
1,70	0,70	0,0184

Pentru măsurători precise la temperaturi înalte sau joase cel mai indicat este să se găsească în mod empiric corecțiile pentru scara n_D cu etaloane avînd n_D^t exact cunoscuți.

Pe de altă parte, dacă mărimile n_D^t se folosesc numai în scopuri de identificare și analiză, atunci, în general, se poate neglija corecția de temperatură, indicînd valorile n_D^t necorectate. În orice caz trebuie arătat dacă s-a introdus o corecție de temperatură și prin ce procedeu.

4. Determinări cu cantități mici de lichide

Volumul de lichid necesar pentru o determinare cu un refractometru Abbé obișnuit (aproximativ 0,05 ml) poate fi micșorat de cîteva ori prin introducerea în spațiul dintre prisme a unei foițe de țigară cu dimensiunile de 10×15 mm.

O micșorare ulterioară a volumului probei de lichid (aproximativ pînă la 1 mm³) poate fi realizată introducînd o foiță metalică cu o ferestruică din foiță de țigară [6]. În fig. 27 se arată diferitele stadii de confecționare a unei astfel de foițe. O foiță de staniu sau aluminiu de 10×10 mm, cu o grosime de 0,08 mm, se taie prin două crestături

Scanned with OKEN Scanner

paralele pe o lungime de 5 mm la o distanţă de 2 mm. Se taie un dreptunghi cu o lungime de 3 mm iar capetele rămase se îndoaie (v. fig. 27 în mijloc), se introduce o bucăţică de foiţă de ţigară de 3×4 mm şi se fixează aceasta presînd capetele foiţei în jos. Apoi foiţa obţinută se presează pînă la netezire perfectă.

La efectuarea măsurătorilor, foiţa se aşază pe mijlocul prismei inferioare (de iluminare), se aşază pe ea o picătură mică de lichid de

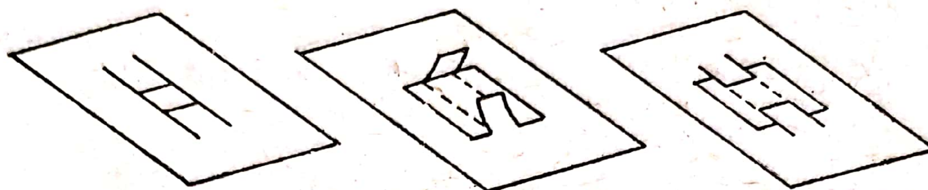


Fig. 27. Confecţionarea foiţei pentru determinări cu cantităţi mici de lichid (explicaţiile sînt în text).

cercetat şi se închide blocul, întorcînd refractometrul şi căutînd să se păstreze în acest caz prisma inferioară în poziţie orizontală. Gradul de iluminare al cîmpului vizual devine mai mic cînd se lucrează cu foiţă dar rămîne suficient pentru măsurare.

După măsurare, foiţa se scoate şi se spală cu eter.

5. Măsurarea indicilor de refracţie ai lichidelor şi ai plăcilor solide

Atunci cînd se lucrează în lumină transmisă, proba solidă trebuie să satisfacă aproximativ aceleaşi cerinţe ca şi la măsurătorile efectuate cu refractometrul Pulfrich (Cap. III, § 5). Dimensiunile suprafeţei şlefuite cu grijă a probei trebuie să fie de aproximativ 10×20 mm, iar grosimea trebuie să fie de minimum 1 mm.

Faţa a doua (mai mică) a probei, perpendiculară pe prima, nu trebuie să fie neapărat şlefuită. Cu ajutorul unei picături de bromnaftalină (sau un alt lichid puternic refringent) se fixează proba cu faţa şlefuită pe faţa de incidenţă a prismei de măsurare astfel încît a doua faţă a probei să fie îndreptată în jos (fig. 28). Muchia dintre feţele perpendiculare folosite la determinare, trebuie să fie paralele cu muchiile prismei şi aşezate cît mai aproape de marginea îndepărtată de lunetă a prismei. Este important ca înaintea probei să nu apară un exces de lichid de contact. Suprafaţa camerei prismei de iluminare se foloseşte ca suprafaţă reflectantă care dirijează lumina asupra probei. Măsurătorile [1]) se efectuează în această poziţie incomodă a refracto-

[1]) În tipurile modificate de refractometre Abbé, cu prisma de măsurare plasată în partea inferioară (refractometrele IFR-22, RL) această poziţie incomodă este evitată şi aparatul se găseşte în aceeaşi poziţie ca şi la determinările cu lichide.

metrului (fig. 28). Acromatizarea limitei de separaţie, fixarea pe aceasta a firelor, reticularea şi citirile se efectuează la fel ca la determinările cu lichide.

Măsurătorile se efectuează la temperatura camerei fără termostatare.

Dacă se lucrează în lumină reflectată, proba solidă poate avea numai o singură faţă plană. În acest caz, lumina se dirijează printr-o fereastră specială a prismei de măsurare, iar prisma de iluminare nu se foloseşte de loc.

Se recurge adeseori la determinări în lumină reflectată şi la măsurarea indicilor de refracţie ai răşinilor şi maselor plastice transparente, greu fuzibile.

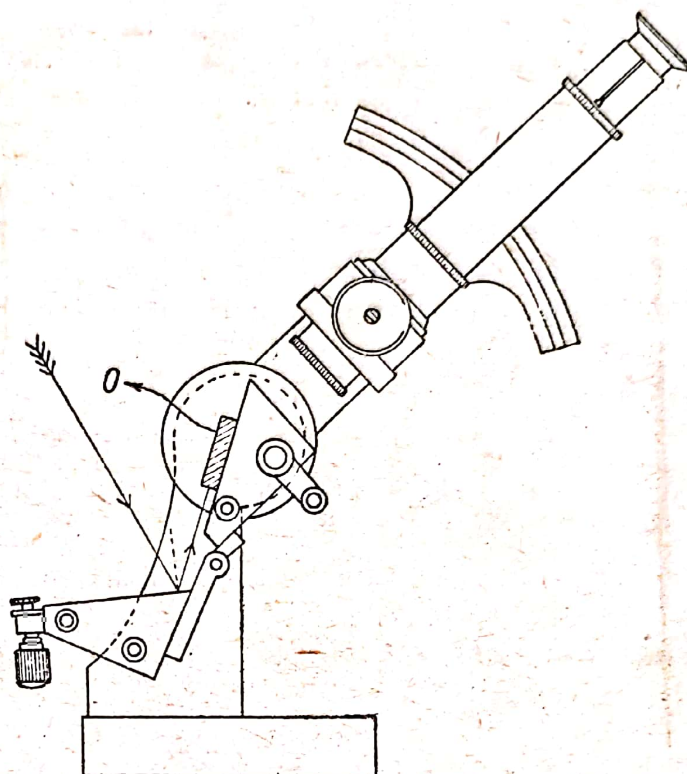


Fig. 28. Poziţia refractometrului Abbé la măsurarea indicelui de refracţie al solidelor în lumină directă.

În acest caz suprafaţa netedă a materialului se obţine prin două metode:

1. Substanţa se topeşte, pe suprafaţa ei se aplică o placă de sticlă plan-paralelă cu un indice de refracţie care depăşeşte n_D al substanţei, iar apoi topitura se răceşte.

2. Soluţia substanţei (de exemplu a cauciucului) într-un solvent volatil se evaporă de pe suprafaţa plăcii de sticlă pînă la îndepărtarea completă a solventului.

Placa cu stratul de substanţă de cercetat se aşază cu suprafaţa liberă pe prisma de măsurare (cu ajutorul brom-naftalinei sau al unui alt lichid de contact) şi se efectuează măsurarea în lumină reflectată.

Pentru multe răşini cu $n_D < 1,51 - 1,52$ în calitate de plăci auxiliare se pot folosi lamele obişnuite de microscop. Pentru a înlătura eroarea posibilă din cauza unui paralelism neriguros al feţelor plăcii, trebuie făcute două citiri de n_D, întorcînd placa după prima citire cu 180°.

Materialele semifluide şi cele care se înmoaie uşor pot fi aplicate direct pe prisma de măsurare.

Probele de cauciuc moale se aduc în contact optic cu prisma prin simpla lui apăsare cu mîna; cauciucurile mai dure se vălţuiesc în prealabil.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se lucrează în lumină reflectată cu probe solide și semilichide, prisma de iluminare nu se folosește și rămîne deschisă.

În lumină reflectată, contrastul dintre partea luminată și cea întunecată a cîmpului vizual scade o dată cu micșorarea grosimei probei. În cazul unor pelicule subțiri, contrastul este deseori atît de slab încît găsirea limitei de separație întîmpină dificultăți. Contrastul poate fi mărit considerabil lucrînd în lumină polarizată. În acest scop, între sursa de lumină și prisma de măsurare se plasează un analizor astfel încît planul de polarizare să formeze un unghi de 45° cu planul secțiunii principale a prismei [1]), iar deasupra ocularului se instalează un analizor în poziție încrucișată față de polarizor [2]). Prin aceasta se realizează deseori o mărime considerabilă a contrastului iar luminozitatea cîmpurilor se inversează.

6. Măsurarea dispersiei cu ajutorul compensatorului

Dispersia unghiulară $\Delta\beta$ a razelor limită care ies din prisma de măsurare este legată de dispersia substanței și a prismei printr-o formulă care poate fi dedusă prin diferențierea și combinarea relațiilor (II, 3—4) și (II, 5):

$$\Delta\beta = \frac{\Delta n \cos\beta' - \Delta N \sin\alpha}{\cos\beta \cos\varphi}. \qquad \text{(IV, 5)}$$

În această expresie $\Delta\beta$ este unghiul dintre razele limită de două lungimi de undă apropiate (în radiani) care ies din prismă; Δn și ΔN reprezintă dispersiile parțiale ale substanței și prismei pentru aceste lungimi de undă. Notațiile unghiurilor sînt aceleași ca în fig. 5.

Rezolvînd ecuația (IV, 5) în raport cu Δn, se obține:

$$\Delta n = \frac{\cos\beta \cos\varphi}{\cos\beta'} \Delta\beta + \frac{\sin\alpha}{\cos\beta'} \Delta N \qquad \text{(IV, 6)}$$

Introducînd notațiile $\frac{\sin\alpha}{\cos\beta'} \Delta N = A$ și $\frac{\cos\beta \cos\varphi}{\cos\beta'} = B'$ se poate scrie:

$$\Delta n = A + B'\Delta\beta \qquad \text{(IV, 7)}$$

Mărimile A și B' depind de indicii de refracție ai prismei și substanței. Această dependență poate fi pusă în evidență exprimînd mărimile

---

[1]) Adică cu un plan perpendicular pe muchia de refringență.
[2]) Este adecvat analizorul de la microscopul polarizant.

$\cos \varphi$ și $\cos \beta'$ prin N și n, cu ajutorul relațiilor (II, 3), (II, 4) și (II, 5). Efectuînd transformările corespunzătoare [1]), se obține:

$$A = \frac{N \sin \alpha \cdot \Delta N}{G} \quad \text{(IV, 8)}$$

și

$$B' = \frac{\sqrt{(N^2 - n^2)(1 - N^2 + G^2)}}{G}, \quad \text{(IV, 9)}$$

în care:

$$G = n \sin \alpha + \sqrt{N^2 - n^2 \cos \alpha}. \quad \text{(IV, 10)}$$

Cînd prin rotirea compensatorului marginea colorată a limitei de separație dispare, dispersia unghiulară a compensatorului este egală cu dispersia unghiulară totală a prismei de măsurare și a probei de cercetat ($\Delta\beta$). Substituind valoarea $\Delta\beta$ din (IV, 1) în (IV, 7) se obține:

$$\Delta n = A + 2kB' \cos \gamma. \quad \text{(IV, 11)}$$

Notînd $2kB' = B$ și $\cos \gamma = \sigma$, se obține formula de bază pentru măsurarea dispersiei cu compensatorul refractometrului Abbé:

$$\Delta n = A + B\sigma. \quad \text{(IV, 12)}$$

Prin urmare, măsurarea dispersiei cu refractometrul Abbé constă în determinarea unghiului de rotire al compensatorului (γ), la care limita de separație este incoloră. Pentru aceasta trebuie notate numai indicațiile (Z) ale scării compensatorului (7 pe fig. 26) după citirea lui n_D pe scară.

Valorile funcției A, B și σ necesare pentru calcularea dispersiei medii sînt cuprinse în *tabelele de dispersie* atașate la refractometre. Pentru aparatele la care nu sînt atașate tabelele de dispersie, acestea pot fi calculate de experimentator cu ajutorul formulelor (IV, 8—10) prin măsurarea lui α, N, ΔN și k sau obținerea valorilor lor de la fabrica producătoare.

La efectuarea calculelor cu formula (IV, 12), trebuie acordată atenție semnului lui σ, care poate fi atît pozitiv cît și negativ, în funcție de dispersia substanței [2]).

Metoda de măsurare a dispersiei cu ajutorul compensatorului Abbé este ușoară și simplă dar poate da rezultate sigure și suficient

---

[1]) O concluzie similară se găsește în articolul lui Dodd [9].

[2]) La aparatele sovietice și germane la care scara compensatorului este uniformă, valorile lui σ sînt pozitive pentru calcule cînd pe scară $Z > 30$ și negative, dacă $Z < 30$. La refractometrele engleze ale firmei Hilger, scara compensatorului are diviziuni neuniforme proporționale cu σ, fiind indicat și semnul lor.

Scanned with OKEN Scanner

de precise (pînă la 1—2%) numai în mîinile unui cercetător experimentat la un aparat verificat cu deosebită grijă sau special etalonat.

Pentru a micşora erorile accidentale în măsurarea unghiului de rotire a compensatorului, decolorarea limitei de separaţie şi citirea pe scara compensatorului trebuie repetate de zece ori urmînd să se ia valoarea medie Z. De fiecare dată coloraţia limitei de separaţie trebuie apreciată cu atenţie reglînd compensatorul printr-o mişcare de du-te-vino a butonului *10* (fig. 26) alternativ pe marginea roşietică şi pe marginea albăstruie, şi micşorînd treptat amplitudinea mişcării pînă cînd se obţine cea mai bună decolorare. Din zece determinări, cinci trebuie efectuate rotind compensatorul într-un sens de la poziţia zero şi cinci determinări trebuie efectuate rotindu-l în sens opus (adică la a doua poziţie de compensaţie). În felul acesta, valoarea medie Z nu este afectată de o eroare sistematică posibilă datorită reglării neprecise a scării compensatorului [1]).

Un observator experimentat, care distinge bine culorile, poate realiza o *reproductibilitate* a valorilor dispersiei medii, obţinute prin metoda descrisă, pînă la 0,0001—0,0002. Totuşi *precizia* rezultatelor poate fi mult redusă din cauza diferitelor feluri de erori sistematice care de altfel pot fi puse în evidenţă şi luate în considerare [3, 9, 11].

Folosind metoda obişnuită de măsurare a dispersiei cu ajutorul compensatorului precum şi tabelele de dispersie obişnuite, pot surveni erori sistematice de două feluri: 1) erori instrumentale legate de calitatea de fabricaţie a refractometrului dat, 2) erori subiective care depind de particularităţile perceperii culorii de către cercetător şi 3) erori condiţionate de natura sursei de lumină « albă » folosite.

Erorile instrumentale se datoresc neconcordanţei dintre datele optice cuprinse în diferite exemplare de tabele de dispersie obişnuite şi cele obţinute cu refractometrul dat. Acestea pot fi cauzate atît de fabricarea neprecisă a pieselor refractometrului (în special a prismelor compensatorului) cît şi de montarea necorectă a acestor piese. În special o cauză a neconcordanţei mărimii reale B, indicată în tabelele de dispersie, poate constitui reglarea necorectă a compensatorului. Schema de funcţionare a compensatorului arătată în fig. 25, presupune că pentru unghiul $\gamma = 0$, suprafeţele secţiunilor principale ale prismelor Amici nu coincid numai una cu alta, dar coincid şi cu planul secţiunii principale a prismei de măsurare. Dacă însă compensatorul este reglat neglijent atunci cînd $\gamma = 0$, prismele Amici formează cu planul secţiunii principale a prismei de măsurare un unghi $\gamma' \neq 0$. Atunci dis-

---

[1]) La o reglare corectă a scării compensatorului, indicaţiile ei trebuie să fie perfect identice pentru ambele poziţii de compensaţie; totuşi, deseori se observă o anumită diferenţă.

persia unghiulară maximă a compensatorului nu este în acest plan $2k$, ci $2k \cos \gamma'$ şi mărimea efectivă B este egală cu $B \cos \gamma'$, adică mai mică decît cea indicată în tabele.

În literatură sînt descrise cazuri în care de pe urma fabricării neprecise a unui refractometru Abbé s-au înregistrat erori în măsurarea dispersiei pînă la cîteva zeci de procente. De altfel se pare că erori instrumentale atît de însemnate se întîlnesc rar.

Erorile subiective apar din cauza imposibilităţii compensării perfecte concomitent a dispersiilor parţiale pentru lungimi de undă oarecare. Din această cauză, limita de separaţie corespunzătoare reflexiei totale nu este perfect incoloră la refractometrul Abbé. Chiar la cea mai bună poziţie a compensatorului între partea luminată şi cea întunecată a cîmpului vizual se observă un *spectru secundar* sub forma unei coloraţii slabe. Diferiţi observatori, în funcţie de experienţa personală (obişnuită) şi particularităţile lor de percepere a culorii, interpretează în mod diferit coloraţia slabă a limitei de separaţie şi o consideră incoloră la cîteva poziţii diferite ale compensatorului (culori diferite ale spectrului secundar). Un observator poate produce de obicei bine fixarea compensatorului, dar limita de separaţie considerată incoloră de un observator poate fi considerată de alţi observatori drept roşie sau albastră. Conform datelor autorului, abaterile dintre rezultatele a diferiţi observatori sînt sistematice la măsurători în condiţii identice şi pot constitui 0,0002—0,0005 unităţi de diferenţă $n_F - n_C$.

Influenţa naturii sursei de lumină. La măsurătorile cu refractometrul Abbé se foloseşte lumina zilei sau lumina unei lămpi electrice cu incandescenţă. Pentru indicii de refracţie n_D cu ambele surse de lumină se obţin cifre identice, însă rezultatele măsurării dispersiei medii depind în mod hotărîtor de distribuţia energiei în spectrul luminii « albe ».

La lumina zilei, mai bogată în raze albastre decît lumina lămpii electrice, limita de separaţie pare incoloră la o poziţie mai « albastră » a compensatorului. De aceea, rezultatele măsurării dispersiei în lumina zilei sînt mai mari decît rezultatele obţinute de aceeaşi persoană, la acelaşi aparat, la lumină electrică. Conform observaţiilor autorului, abaterile rezultatelor măsurării dispersiei medii la lumina zilei şi la lumina electrică sînt aproximativ constante şi constituie aproximativ 0,0003.

Sursele de erori, caracterizate mai sus nu se iau în considerare la întocmirea tabelelor de dispersie şi nu se menţionează în instrucţiunile ataşate la aparate. De aceea, înainte de folosirea compensatorului la măsurarea dispersiei, este neapărat necesar să se determine mărimea erorilor sistematice la instrumentul şi observatorul dat şi să se verifice

capacitatea observatorului de a efectua aceste măsurători (măsurarea dispersiei cu compensatorul Abbé poate fi efectuată numai de persoanele care disting culorile în mod normal).

Observatorul trebuie să determine valorile medii ale indicației scării compensatorului Z pentru probe oarecare, după metoda de mai sus. La determinări repetate cu aceeași probă, Z_{mediu} trebuie să se reproducă cu o precizie de $\pm 0,05$. Dacă după o oarecare experiență, un observator încă nu este în stare să reproducă citirile proprii pe scara compensatorului cu precizia arătată, vederea lui nu este suficient de bună pentru a distinge culorile și el nu poate efectua măsurători precise de dispersie cu ajutorul compensatorului.

Pentru stabilirea mărimii erorilor sistematice la măsurarea dispersiei în condiții date (același observator, refractometru și sursă de lumină) trebuie măsurată dispersia cîtorva probe etalon (5—7) cu valoarea $n_F - n_C$ exact cunoscută. Seria de etaloane trebuie să cuprindă o gamă cît mai mare de dispersii și să includă probe care au n_D mult diferit la o dispersie medie apropiată. În funcție de posibilitățile existente, se folosesc fie probe lichide și sticle a căror dispersie este exact măsurată cu refractometrul Pulfrich, fie preparate pure pentru a căror dispersie există date sigure în literatură (tabela IV).

Rezultatele măsurării etaloanelor se compară cu valorile reale $n_F - n_C$. La refractometre bune, mărimea abaterii dintre valorile găsite și cele reale ale dispersiei nu este mare (mai puțin de 0,001), fiind de obicei aproximativ constantă. În acest caz este suficient ca rezultatelor obținute cu ajutorul tabelelor de dispersie, să li se aplice o corecție empirică constantă, găsită prin măsurarea etaloanelor, și proprie unui observator dat la aparatul dat.

Dacă se constată abateri mici, neconstante și care prezintă o dependență vădită de dispersia substanței, atunci trebuie trasat graficul corecțiilor în funcție de σ (în cazul cel mai simplu acesta este o linie dreaptă).

Dacă se constată însă că tabelele de dispersie sînt complet inadecvate (erori de cîteva zeci de procente), atunci refractometrul trebuie special etalonat pentru măsurarea dispersiei [9]. În cazul în care compensatorul trebuie etalonat pentru analiza dispersimetrică a amestecurilor de hidrocarburi, este preferabil să se folosească procedeul de etalonare cu amestecurile etalon de hidrocarburi [12].

Refractometrele de tip Abbé pot fi adaptate și la măsurarea indicilor de refracție la alte lungimi de undă, decît linia D, dacă se folosește o sursă intensă cu spectru de linii (de exemplu lampă cu mercur) și se orientează luneta consecutiv la limita benzilor colorate bine definite, care se obțin la o astfel de iluminare. În acest caz, ori se poate folosi

compensatorul pentru o separare mai bună a limitelor [9], ori se scoate compensatorul [1]).

În primul caz, pentru determinarea lui n_λ trebuie trasate grafice speciale ale corecţiilor pentru scara refractometrului (Dodd). În al doilea caz, corecţiile necesare pentru scara n_D pot fi calculate cu formula (II, 7), cunoscînd unghiul de refringenţă al prismei α, N_D şi $\Delta N = N_\lambda - N_D$ ale acesteia. Rath [10] a întocmit tabele amănunţite cu aceste corecţii pentru măsurarea dispersiei, fără a folosi compensatorul, pentru ultimele modele ale refractometrului Abbé ale uzinelor Zeiss (Jena) şi Zeiss-Opton (Oberkochen). Precizia măsurării n_λ fără compensator folosind tabela de corecţii este aceeaşi ca pentru n_D, adică $\pm 1 \cdot 10^{-4}$.

7. Reglarea şi verificarea refractometrelor Abbé

Înainte de a pune aparatul la punct pentru a obţine indicaţii corecte şi înainte de a verifica scara n_D, trebuie verificată precizia cu care a fost fabricat compensatorul de dispersie. În acest scop se pune o picătură de apă între prisme şi blocul se iluminează cu lumină albă. Se roteşte compensatorul pînă la decolorarea limitei de separaţie, se potriveşte pe ea intersecţia firelor reticulare din lunetă şi se efectuează citirea pe scara n_D. Apoi continuînd rotirea compensatorului, se ajunge la a doua poziţie de compensare a dispersiei, se potrivesc din nou firele reticulare la limita de separaţie şi se citeşte n_D. Citirile n_D la ambele poziţii ale compensatorului trebuie să coincidă cu o precizie de $1 \cdot 10^{-4}$. O abatere mai însemnată indică *un efect piramidal* [2]) al prismelor compensatorului.

În cazul din urmă, pentru obţinerea de valori corecte pentru indicii de refracţie, este necesar ca toate determinările să fie efectuate la ambele poziţii ale compensatorului şi să se ia valoarea n_D medie.

Apoi trebuie verificat compensatorul în privinţa *efectului prismatic* (abaterea razelor galbene în planul perpendicular pe muchiile de refringenţă ale prismelor Amici). În acest scop refractometrul se aşază într-o încăpere întunecată şi se iluminează cu lumină monocromatică galbenă de sodiu. Apoi se determină n_D al apei *la cîteva poziţii ale compensatorului*, de exemplu potrivind scara compensatorului

---

[1]) Se mai scoate compensatorul din schema optică a aparatului, reglîndu-l pentru dispersia unghiulară zero ($Z = 30$).

[2]) Adică prismele au forma unui trunchi de piramidă şi abat razele într-un plan paralel cu muchiile lor de refringenţă.

consecutiv la 0, 15, 30, 45, 60, —45, —30, —15 [1]). Dacă prismele compensatorului sînt confecţionate corect şi nu abat razele galbene de sodiu, atunci la orice poziţie a compensatorului citirea lui n_D pe scară este aceeaşi.

În caz contrar curba $n_D - Z$ [2]) are formă sinusoidală (fig. 29, *b*). Folosind această curbă se poate introduce o corecţie pentru devierea razelor galbene de către compensator atunci cînd se lucrează cu lumină albă. Dacă se poate folosi însă în mod constant o lampă cu sodiu atunci este preferabil să se înlăture compensatorul defectuos şi să se lucreze în lumină monocromatică. Se poate renunţa la scoaterea compensatorului, instalîndu-l într-o poziţie oarecare (de exemplu $Z = 0$) şi păstrînd această poziţie în tot timpul determinărilor ulterioare în lumina de sodiu.

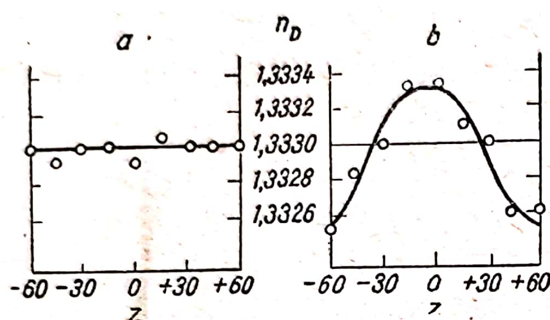


Fig. 29. Verificarea compensatorului de dispersie în lumină de sodiu: *a* — compensator bun; *b* — compensator defectuos.

După verificarea compensatorului, se reglează aparatul pentru a obţine indicaţii corecte. La reglarea refractometrului Abbé şi verificarea lui se pot folosi atît etaloane solide (*plăci de etalonare*) cît şi lichide cu n_D exact cunoscuţi.

În acest caz trebuie avut în vedere că din cauza nepreciziei montării prismei de iluminare, condiţia de observare a razei de lumină razante nu poate fi întotdeauna respectată suficient de precis. La determinările cu solide, cînd nu se foloseşte prisma de iluminare se observă o rază riguros razantă. De aceea un refractometru Abbé a cărui prismă de iluminare are defectul menţionat, dă indicaţii oarecum diferite pentru o probă lichidă şi una solidă, cu acelaşi indice de refracţie.

Din cele arătate rezultă că pentru măsurători precise cu solide este preferabil ca refractometrul Abbé să fie reglat şi verificat cu etaloane solide, iar pentru determinări precise cu lichide este preferabil ca el să fie reglat şi verificat cu lichide etalon. În ultimul caz, toate operaţiile trebuie efectuate la o termostatare riguroasă şi la temperatură standard.

Pentru etalonarea refractometrului Abbé (reglarea pentru obţinerea de indicaţii corecte) se introduce în refractometru proba de etalonare şi reperul scării n_D se potriveşte exact la valoarea n_D^{20} a etalonului. Apoi

[1]) Indicaţiile unei jumătăţi a scării compensatorului se consideră în mod convenţional pozitive, iar indicaţiile de pe cealaltă jumătate se consideră negativă.

[2]) Z reprezintă citirea pe scara compensatorului.

se observă în lunetă limita de separație. Dacă se constată că intersecția firelor reticulare este deplasată față de limita de separație, atunci ea se potrivește pe această limită cu ajutorul cheii (sau șurubelniței) atașate la aparat. În acest scop se introduce cheia în orificiul de pe corpul lunetei și se rotește încet pînă la suprapunerea intersecției firelor reticulare cu limita de separație.

După reglarea refractometrului, trebuie verificată exactitatea indicațiilor lui în cîteva poziții ale scării n_D îndepărtate de n_D al etalonului după care s-a reglat refractometrul. Măsurînd n_D^{20} ai cîtorva etaloane adecvate, se compară valorile obținute cu valorile reale n_D^{20} și la nevoie se întocmește tabela (sau graficul) corecțiilor.

Dacă refractometrul are un compensator defectuos, atunci trebuie să se ia în considerare corecția menționată mai sus în privința abaterii razelor galbene de către compensator.

8. Unele variante ale modelului principal de refractometru Abbé. Refractometrul RLU

Modelul tipic de refractometru Abbé descris mai sus este produs de multe întreprinderi în diferite țări cu variații neînsemnate în construcții. Dintre aparatele de acest fel face parte și refractometrul RLU al uzinei de aparate de control și măsură din Kiev.

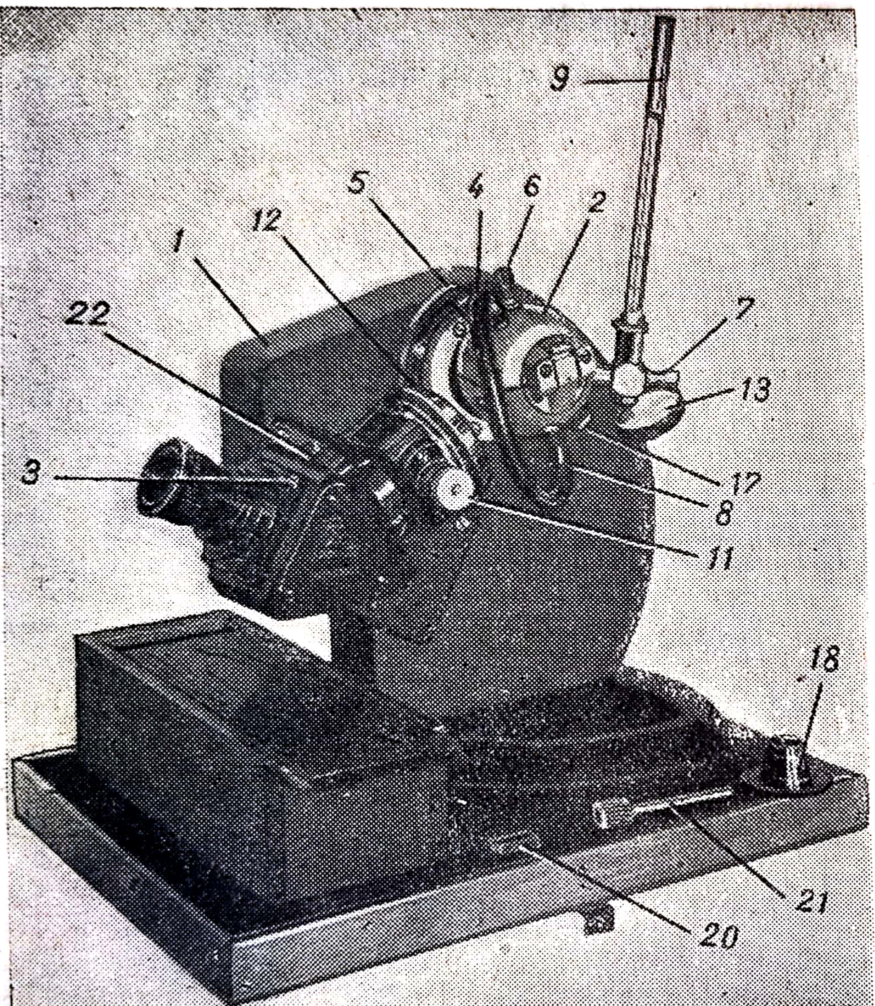
Prisma de măsură a refractometrului RLU are un unghi de refringență $\alpha = 58°46'$ și este confecționată din sticlă TF-5. Monturile prismelor sînt nichelate și permit să se lucreze cu lichide alcaline și slab acide.

Compensatoarele aparatelor fabricate în ani diferiți au o dispersie unghiulară întrucîtva diferită. La aparat nu se atașează tabele de dispersie, iar scara compensatorului este deseori reglată arbitrar. Procedeul menționat mai sus de etalonare a compensatorului, față de seriile de probe de etalonare, poate fi folosit și la refractometrul RLU. Trebuie totuși menționat că din cauza dispersiei unghiulare mari a compensatorului, condițiile de măsurare a dispersiei la aparatele RLU sînt mai puțin favorabile decît la refractometrele analoage ale uzinelor Zeiss și Hilger.

Conform observațiilor autorului, aparatele RLU fabricate în anii precedenți au avut deseori compensatoare defectuoase care au deviat în măsură însemnată razele galbene *D*. De aceea, pentru asigurarea unei precizii pînă la $1-2 \cdot 10^{-4}$ este absolut necesară verificarea minuțioasă a acestor refractometre și întocmirea graficelor de corecție.

Refractometrele Abbé ale firmei Hilger (de fabricație postbelică) se caracterizează prin dimensiuni mărite ale camerelor prismelor, ceea

Scanned with OKEN Scanner



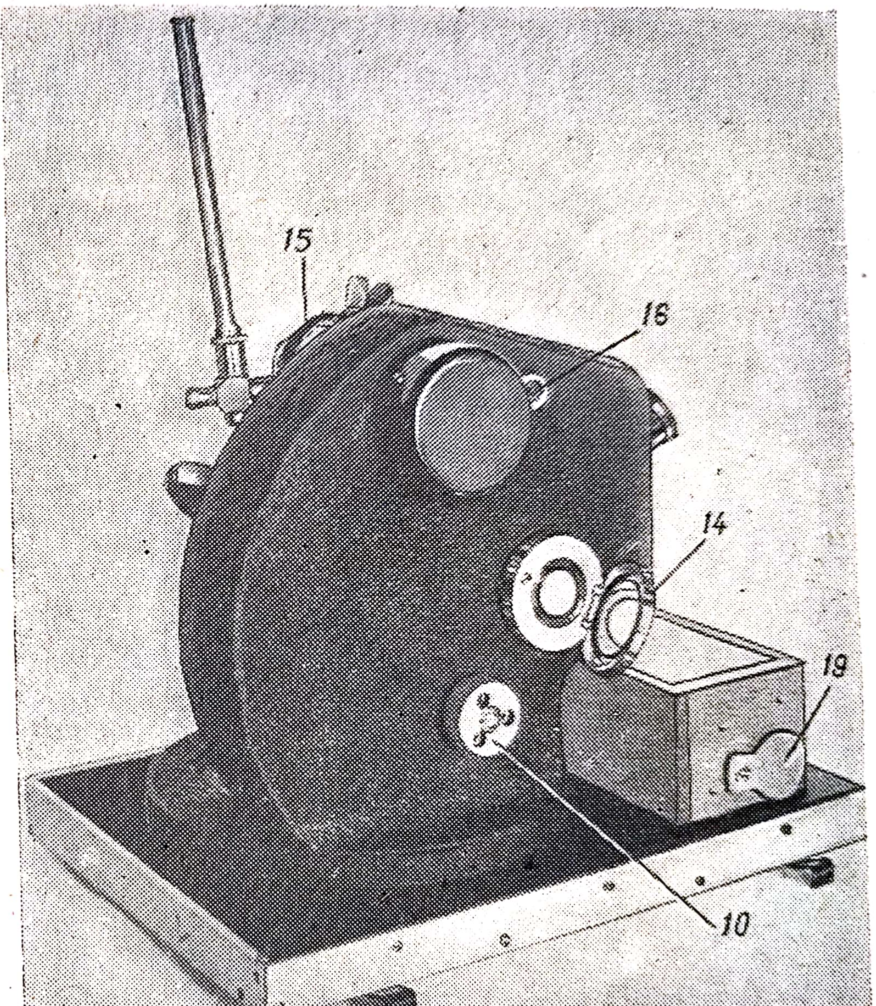


Fig. 30. Refractometrul IRF-22:

1 — corpul refractometrului; *2* — prismă de iluminare; *3* — lunetă; *4* — furtun de cauciuc ce unește camerele prismelor; *5*, *6*, *7* și *8* — ștuțuri pentru alimentarea și evacuarea apei de termostatare; *9* — termometru; *10* — butonul pentru înclinarea prismei de măsurare; *11* — furtunul compensatorului de dispersie; *12* — tambur cu scara compensatorului de dispersie; *13* — oglindă pentru iluminarea substanței de cercetat; *14* — oglindă pentru iluminarea scării indicilor de refracție; *15* — fereastra prismei de iluminare; *16* — șurubul de fixare a oglinzii *13*; *17* — capacul ferestrei prismei de măsurare; *18* — diafragma pentru determinări în lumină reflectată; *19* — capacul lăcașului pentru păstrarea termometrului; *20* — placă de reglare; *21* — cheie pentru reglare; *22* — șurubul de reglare.

Scanned with OKEN Scanner

ce îmbunătățește condițiile de termostatare. Scara compensatorului acestor refractometre are diviziuni neuniforme, proporționale cu cos γ, cu indicarea semnului lor (+ sau —). Această îmbunătățire ușurează calculul dispersiei. La acest model lipsește fereastra pentru determinările în lumină reflectată.

Noul model de refractometru Abbé al uzinei Zeiss din Jena (model *G*) are o scară de sticlă așezată în mantaua de protecție prevăzută cu diviziuni care arată indicii de refracție și procentele de substanță uscată. Scara se privește prin tubul vizor așezat la același nivel cu luneta, astfel încît observarea poate fi efectuată cu amîndoi ochii concomitent prin ambele tuburi. O inovație utilă la acest aparat este blocul de prisme demontabil. Scoaterea și introducerea blocului de prisme poate fi efectuată chiar de experimentator ceea ce simplifică repararea și înlocuirea prismelor ieșite din uz.

Uzina Zeiss-Opton a produs o variantă originală a refractometrului Abbé cu o prismă fixă și o lunetă fixă. Între prismă și lunetă se așază oglinda turnantă cuplată cu scara de sticlă; această oglindă servește la orientarea razei limită asupra intersecției firelor reticulare din lunetă. Scara se proiectează în cîmpul vizual al lunetei și poate fi văzută în același timp cu limita de separație.

9. Refractometrul IRF-22

Refractometrul IRF-22 (fig. 30) constituie un model modern de refractometru Abbé ale cărui particularități de construcție permit efectuarea măsurătorilor în condiții mai comode și mai puțin obositoare. Alidada cu scara dispusă pe un sector circular este înlocuită în refractometrul IRF-22 cu o scară de sticlă, aflată în corpul aparatului și care se rotește împreună cu blocul de prisme. Scara se luminează cu oglinda *14* (fig. 30) și se proiectează cu un sistem optic special în cîmpul vizual al lunetei. În felul acesta în cîmpul vizual al lunetei IRF-22 se văd concomitent limita de separație, firele reticulare, diviziunile scării și reperul scării (fig. 31).

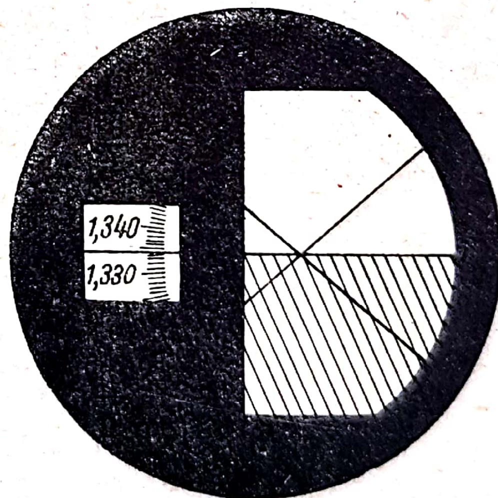


Fig. 31. Cîmpul vizual al lunetei refractometrului IRF-22.

Blocul de prisme este construit astfel încît prisma de măsurare se așază sub cea de iluminare și nu deasupra ei ca în modelele descrise

mai sus. O astfel de așezare a prismelor este mai comodă pentru măsurători efectuate asupra solidelor și semilichidelor. Lichidele pot fi plasate direct pe prisma de măsurare fără a roti blocul ca la modelele vechi.

Datorită așezării joase a butonului de rotire a prismei *10* (fig. 30), mîna cercetătorului se odihnește în timpul lucrului pe masă și nu obosește.

Limitele și precizia măsurării, posibilitățile de folosire și regulile de manipulare pentru refractometrul IRF-22 sînt exact aceleași ca și la modelele obișnuite de refractometre Abbé descrise mai sus.

10. Refractometrul RL

Aspectul exterior și piesele principale ale refractometrului RL sînt arătate în fig. 32. Blocul de prisme al acestei variante de refractometru Abbé amintește în ceea ce privește așezarea prismelor, blocul refractometrului IRF-22. O deosebire esențială față de acesta din urmă, constă în faptul că prisma de măsurare RL este fixă și nu este confecționată din sticlă flint grea ci din crown greu TK-2 cu un indice de refracție mult mai mic ($N_D = 1{,}5724$)[1]). În legătură cu aceasta, cu refractometrele RL pot fi măsurați indici de refracție într-un interval mai îngust și anume de la 1,30 pînă la 1,54.

Compensatorul de dispersie RL constă în total dintr-o singură prismă Amici, rotită cu butonul *6* (fig. 32) printr-un sistem de rotițe dințate aflate în corpul aparatului. Compensatorul RL are o dispersie unghiulară mai mică decît compensatoarele refractometrelor universale Abbé și de aceea permite acromatizarea limitei de separație numai pentru probe cu o dispersie nu prea mare (dispersia relativă ω_{FCD}, de maximum 30—32). Astfel, cu toate că indicii de refracție ai unor substanțe (benzen) se încadrează în intervalul de n_D al refractometrului RL, totuși ei nu pot fi măsurați cu precizie cu acest aparat din cauza acromatizării incomplete a limitei de separație.

Obiectivul dispozitivului vizor și dispozitivul de reglare sînt plasate în interiorul corpului, iar ocularul în exterior. Cu ajutorul butonului *8* (fig. 32), ocularul împreună cu obiectivul și compensatorul poate fi deplasat de-a lungul șanțului alungit aflat în capacul frontal al corpului. În șanț este fixată scara de sticlă cu indicii de refracție n_D, valoarea unei diviziuni din această scară fiind egală cu 0,001; zecimile de mii pot fi citite cu ochiul liber. La dreapta scării n_D se găsește scara suplimentară — « procente de substanță uscată » — cu diviziuni de la 0

---

[1]) Unghiul de refringență al prismei de măsurare RL este egal cu 67°.

pînă la 95% şi cu valoarea diviziunii minime de 0,2% pînă la 50% şi 0,1% — peste 50% « substanţă uscată ». Indicaţiile scării « % sub-

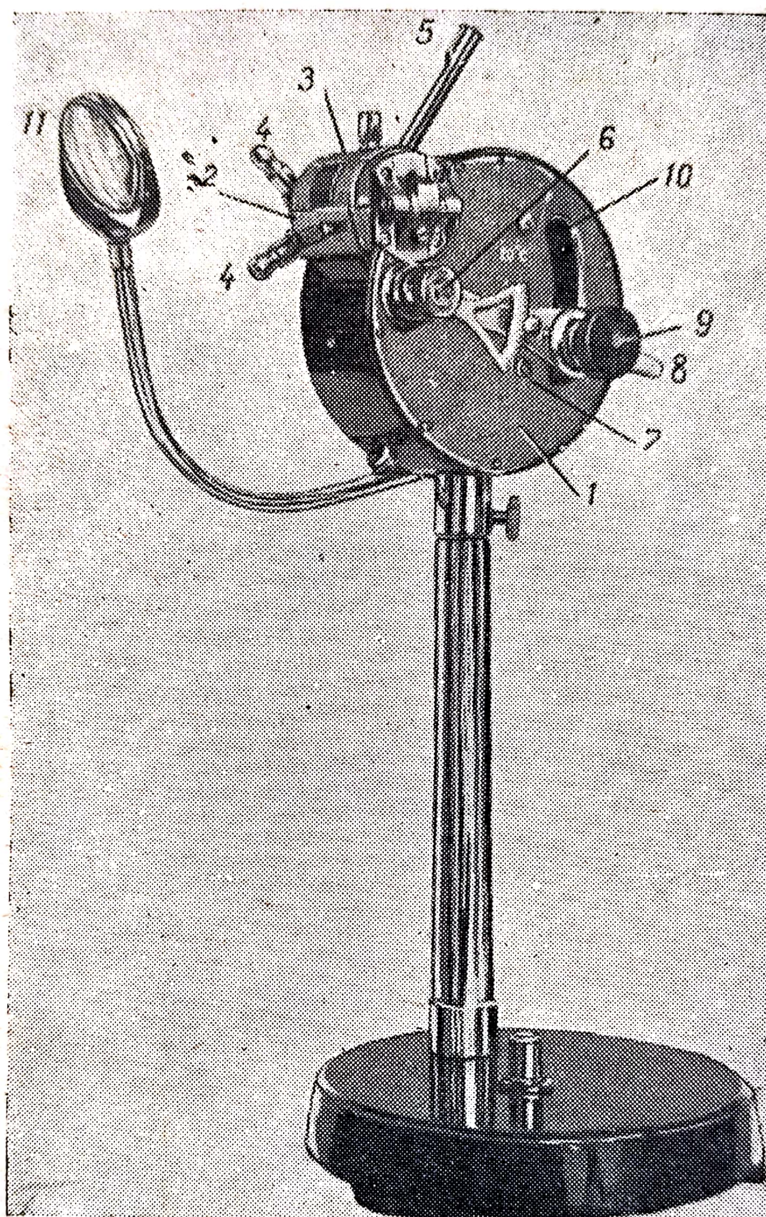


Fig. 32. Refractometrul RL:

1 — corpul refractometrului; *2* — camera prismei de măsurare; *3* — camera prismei de iluminare; *4* — ştuţul pentru legarea tuburilor de cauciuc de la termostat; *5* — termometru; *6* — capul compensatorului; *7* — scara compensatorului; *8* — mînerul dispozitivului vizor; *9* — ocular; *10* — scara indicilor de refracţie; *11* — oglindă.

stanţă uscată » corespund unui conţinut de zaharoză în soluţii apoase şi se folosesc la diferite determinări analitice în laboratoarele de Industrie alimentară.

6*

În cîmpul vizual al ocularului (fig. 33) se văd concomitent limita de separaţie, diviziunile scărilor şi trei repere. Cu ajutorul butonului *8* reperele se suprapun peste limita de separaţie, acromatizată în prealabil prin rotirea butonului compensatorului *6* (fig. 32) şi se efectuează citirea diviziunii scării n_D (sau a « % de substanţă uscată ») indicate de repere. Tehnica de lucru cu lichidele, semilichidele şi solidele la refractometrul RL este exact aceeaşi ca la refractometrele Abbé descrise mai sus.

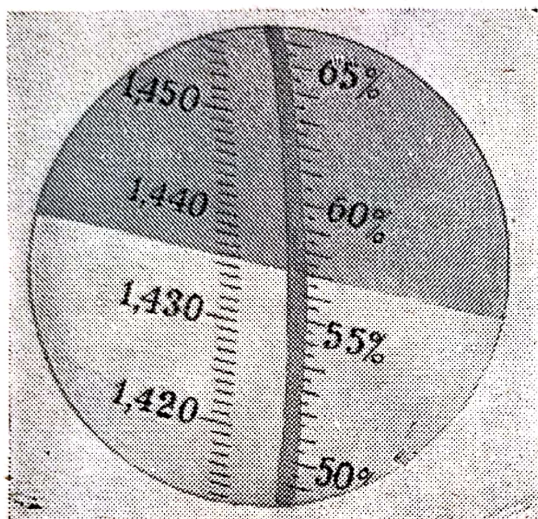


Fig. 33. Cîmpul vizual al ocularului refractometrului RL.

Se poate lucra atît în lumină directă cît şi în lumină reflectată. În primul caz, lumina este dirijată de oglinda *11* în fereastra prismei de iluminare sau direct pe proba solidă. Pentru determinările în lumină reflectată trebuie scos capacul de pe fereastra prismei (inferioare) de măsurare iar lumina trebuie dirijată asupra ei cu ajutorul oglinzii.

Tot ce s-a spus în paragrafele precedente, referitor la termostatarea şi verificarea refractometrelor Abbé, se aplică complet şi la aparatul RL. La reglarea refractometrului pentru a obţine indicaţii corecte se foloseşte o cheie specială introdusă prin orificiu în partea superioară a corpului, închis cu un dop metalic care poate fi deşurubat.

Refractometrele RL bine confecţionate şi minuţios reglate, permit măsurarea lui n_D cu aceeaşi precizie ca şi refractometrele Abbé universale ($1-2\cdot10^{-4}$).

Refractometrele RL fabricate în anii trecuţi au adesea compensatoare defectuos confecţionate, ceea ce poate duce la erori însemnate în măsurarea lui n_D al probelor care au o dispersie diferită de dispersia apei (sau a unei alte substanţe după care a fost reglat aparatul). Se poate ţine seama de această sursă de eroare prin verificarea compensatorului în lumină galbenă şi întocmirea graficului de corecţie cum s-a descris mai sus [13].

Compensatorul RL are o scară pe un sector circular *7* (fig. 32) şi poate fi folosit în principiu la măsurarea dispersiei; la acest aparat nu sînt însă anexate tabele de dispersie.

Scara compensatorului poate fi etalonată cu amestecuri etalon de hidrocarburi (v. § 6), dar precizia măsurării dispersiei, atinsă astfel

(la aparatele Uzinei din Kiev) este aproximativ de 2 ori mai mică decît la refractometrele Abbé universale [1]).

Cu toate că, la refractometrul RL, limitele de măsurare a indicilor de refracţie sînt ceva mai înguste decît la refractometrele Abbé, ele cuprind un număr foarte mare de combinaţii organice şi soluţii. Refractometrul RL este totodată mult mai ieftin şi de aceea a găsit o întrebuinţare largă în laboratoarele didactice şi industriale.

Întreprinderea Zeiss din Jena produce un aparat perfect analog, cu denumirea de *refractometru pentru produse alimentare.*

11. Refractometre tehnice cu prismă, scară şi lunetă fixe

Întrebuinţarea largă a metodelor refractometrice de analiză la controlul proceselor tehnologice în industria zahărului, uleiurilor şi grăsimilor, alcaliilor şi în industria alimentară precum şi în agricultură pentru controlul calităţii şi maturizării fructelor, legumelor şi seminţelor plantelor oleaginoase, a dus la crearea a numeroase modele de refractometre simplificate care nu au piese mobile.

Aceste refractometre sînt ieftine şi dau rezultate precise dar sînt destinate pentru măsurarea indicilor de refracţie în limite înguste, fiind aplicabile la produse industriale de analizat. Astfel există refractometre speciale pentru grăsimi şi uleiuri comestibile (refractometru « pentru uleiuri »), pentru soluţii eterice de grăsimi (refractometru « pentru grăsimi din lapte ») pentru pasta de fructe şi legume (refractometru pentru « pătlăgele roşii ») etc.

În tabela 1 sînt arătate cîteva modele de astfel de aparate şi intervalele indicilor de refracţie cuprinse de ele.

Tabela 1. Refractometre tehnice

Denumirea	Intervalul măsurat	
	al indicelui de refracţie	al procentului de substanţă uscată
Refractometre de campanie RP	1,333—1,381	0—30
Refractometru manual Zeiss-Opton pentru zahăr:		
Model A	1,333—1,400	0—50
Model B	1,333—1,490	0—80
Refractometru Zeiss pentru pătlăgele roşii:		
Model A	1,333—1,356	0—15
Model B	1,356—1,420	15—50
Refractometru pentru grăsimi din lapte..........	1,333—1,420	0—50
Refractometru pentru ulei *)	1,420—1,492	50—80

*) Poate fi de asemenea folosit pentru analiza jeleului de fructe şi a marmeladei.

[1]) În special din cauza precizei mecanice insuficiente a transmisiei prin rotiţe dinţate a compensatorului.

Fiecare din refractometrele enumerate cuprinde un bloc de măsurare Abbé, cuplat rigid cu luneta care în planul focal al ocularului are o scară de sticlă uniformă. Ca reper se folosește însăși limita reflexiei totale care se observă pe fondul scării. Scara se gradează în procente « de substanță uscată » (față de zaharoză) sau în diviziuni convenționale care se transformă în indici de refracție cu ajutorul tabelelor atașate la aparat.

Refractometrele tehnice simple nu au compensatoare de dispersie mobile.

Colorația limitei de separație se înlătură prin folosirea unor filtre de lumină din sticlă (refractometrul RP), prin introducerea unei prisme de compensație suplimentare fixe sau prin atribuirea unei forme geometrice speciale însăși prismei de măsurare.

Dintre refractometrele tehnice fabricate în U.R.S.S. se menționează refractometrul de campanie RP [14].

Refractometrul de campanie este destinat pentru determinarea procentului de substanță uscată în sucul sfeclei de zahăr și a altor legume de cîmp. El poate fi folosit nu numai pentru aprecierea calității și a gradului de maturizare a fructelor și legumelor pe cîmp ci și pentru determinarea concentrației soluțiilor de zahăr, a pastelor de fructe și legume și a sucurilor, direct la locul de muncă sau de desfacere.

Precizia citirii pe scară atinge pînă la 0,1% substanță uscată.

Refractometrul de campanie se așază într-o geantă-teacă, împreună cu instrumentele auxiliare: sondă pentru luarea probelor de pulpă de fructe și o presă pentru presarea sucului.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

Refractometre de precizie

Precizia mare, necesară la măsurarea indicilor de refracție ai sticlelor, cerută de industria optică modernă și tendința de mărire a preciziei analizelor refractometrice au constituit un stimulent pentru numeroase lucrări efectuate în vederea găsirii unor metode adecvate de măsurare a lui n cu o eroare mai mică decît $1 \cdot 10^{-4}$. O serie de procedee și construcții originale au fost propuse de oamenii de știință sovietici.

În acest capitol sînt descrise cîteva aparate de precizie tipice, bazate pe măsurarea unghiului limită și care au găsit o întrebuințare în laboratoarele de chimie. Trebuie menționat că precizia de măsurare maximă atinsă la aceste aparate (pînă la sutimi de miimi n), pentru lichide poate fi obținută numai în condiții optime și anume: la o termostatare riguroasă, excluderea acțiunii cimentului prismelor sau a cleiului cuvetelor asupra substanței care se măsoară și numai pentru substanțe stabile care nu se alterează sub acțiunea aerului și a umidității atmosferice.

În afară de aceasta, trebuie ținut seama că precizia atinsă la măsurare nu depinde numai de construcția aparatelor ci și de calitatea confecționării lor. Astfel, de exemplu, unele exemplare de refractometre RPL descrise mai jos, sînt confecționate insuficient de minuțios, iar datele obținute cu ajutorul lor nu pot avea o precizie mai mare de $1 \cdot 10^{-4}$, deși construcția acestor aparate permite măsurarea cu o precizie mult mai mare.

1. Refractometrul de precizie tip Pulfrich-Guild

Refractometrul de precizie produs de firma Billingham-Stanley (fig. 34), este un aparat tip Pulfrich cu o serie de perfecționări în construcție; o parte din acestea au fost propuse de Guild (1918). Deosebirea principală, față de refractometrele Pulfrich obișnuite, constă în perfecționarea fundamentală a construcției prismei de măsurare și a procedeului de reglare a acesteia. Prismele Pulfrich dreptunghiulare sînt înlocuite aici cu prisme de măsurare cu un unghi de refringență 60°

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 35). Aceasta permite măsurarea directă, la acest aparat, a indicelui de refracție al sticlei prismei față de aer, ceea ce nu se poate face la refractometrele Pulfrich obișnuite. Un avantaj important al prismei de 60° constă în faptul că razele limită emergente sînt mai apropiate de normală decît în cazul prismei de 90°. Astfel se micșorează mult

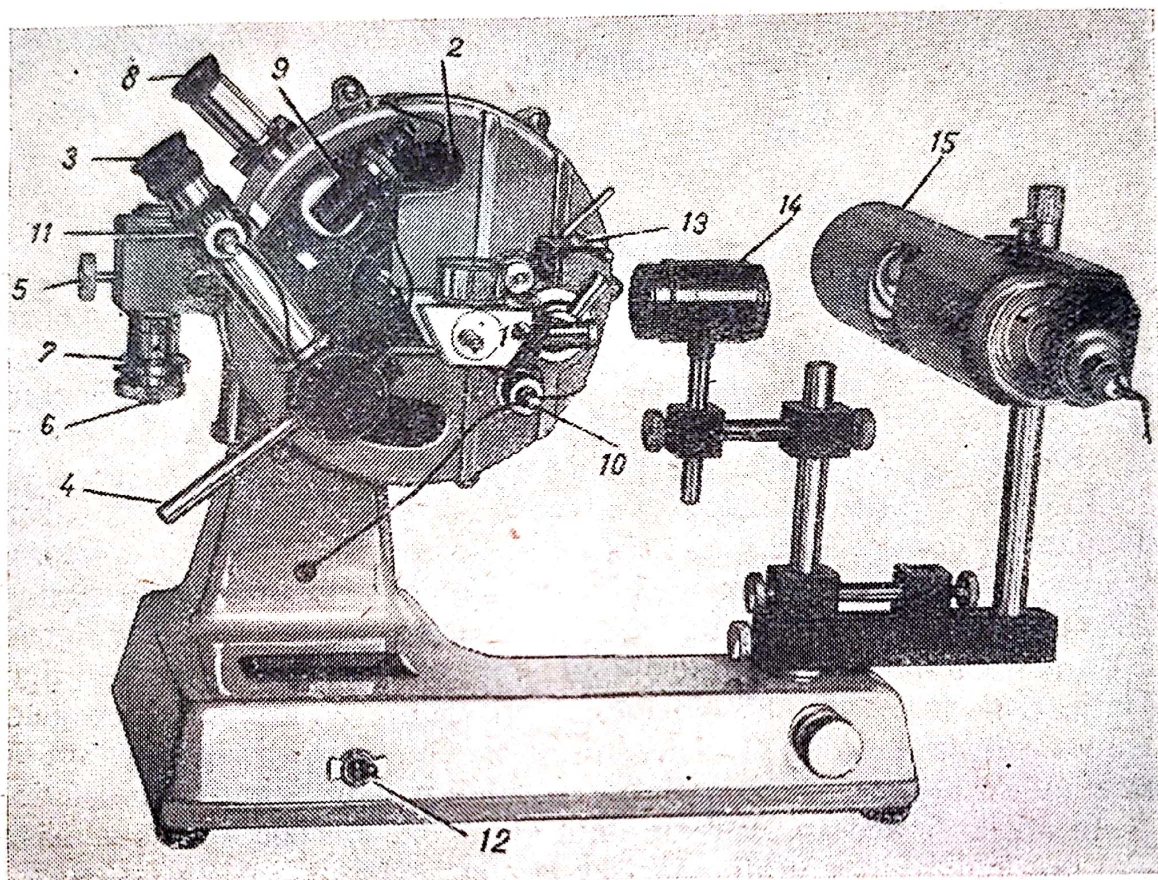


Fig. 34. Refractometru de precizie tip Pulfrich-Guild:
1 — prismă de măsurare; *2* — disc cu scară gradată; *3* — ocularul lunetei; *4* — pîrghie pentru reglarea grosieră a lunetei; *5* — opritor; *6* — șurub micrometric; *7* — scara șurubului micrometric; *8* — ocularul dispozitivului de citire; *9* și *10* — dispozitive de iluminare a scării discului gradat; *11* — dispozitivul de iluminare a mecanismului de autocolimație; *12* — întrerupător de lumină; *13* — ecran pentru reglarea lățimii părții iluminate a cîmpului vizual; *14* — condensator; *15* — lampa de sodiu.

influența deficiențelor discului gradat și în multe cazuri se poate folosi un micrometru fără disc gradat.

Poziția prismei față de axa discului gradat și de a lunetei poate fi reglată cu precizie cu șuruburile speciale (*23*, *24* și *25* din fig. 36). În afară de aceasta, prisma împreună cu consola pe care este instalată, poate fi deplasată în direcție orizontală, cu ajutorul pîrghiei *27* (fig. 36). Deplasînd prisma cu această pîrghie, raza limită se dirijează riguros

de-a lungul axei lunetei şi prin aceasta se asigură măsurarea precisă a unghiului limită.

Erorile în măsurarea unghiurilor, datorite excentricităţii discului gradat, se micşorează prin luarea mediei citirilor în două puncte diametral opuse ale discului gradat. Tubul vizor permite examinarea

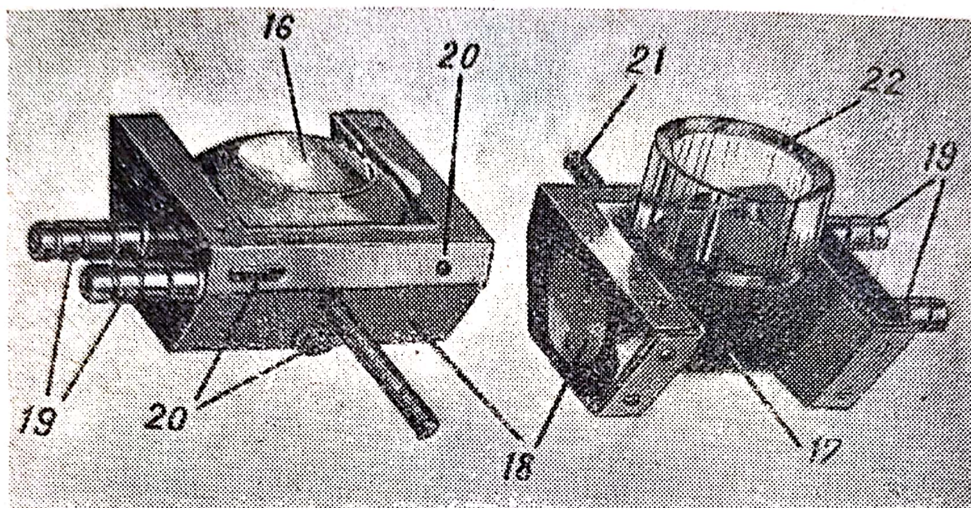


Fig. 35. Prismele de măsurare ale refractometrului de precizie Pulfrich-Guild:

16 — faţa superioară (de incidenţă); *17* — faţa de emergenţă; *18* — montură metalică goală pentru reglare şi termostatare; *19* — ştuţuri pentru alimentarea cu lichid de termostatare; *20* — lăcaşuri suport pentru şuruburile de reglare; *21* — şurubul piuliţei de strîngere; *22* — cuvă pentru determinarea lichidelor.

concomitentă a ambelor sectoare opuse ale discului gradat (fig. 37). Valoarea unei diviziuni a scării discului gradat este egală cu 15′. Pentru măsurarea unghiurilor pînă la o precizie de ordinul secundelor se foloseşte scara şurubului micrometric *6* (fig. 34) ale cărei diviziuni minime corespund la 10″, iar o rotaţie completă corespunde la 15′.

Măsurarea lui n la refractometrul descris este precedată de reglarea precisă a prismei, măsurarea unghiului ei de refracţie şi a indicelui de refracţie N.

Reglarea prismei se efectuează prin potrivirea poziţiei ei cu ajutorul şuruburilor *23*, *24* şi *25*, astfel încît feţele ei să fie riguros paralele cu axa discului şi perpendiculare pe planul de rotire al lunetei. În acest scop, se foloseşte mecanismul de autocolimaţie, perfect analog cu cel folosit la determinarea punctului zero, la refractometrele Pulfrich.

Deblocînd opritorul *5*, se potriveşte luneta perpendicular pe faţa de emergenţă a prismei în mod grosier, cu ajutorul pîrghiei *4* (pînă la apariţia imaginii firelor reticulare în fereastra autocolimatorului). Se opreşte luneta şi cu ajutorul şurubului micrometric imaginea firelor

reticulare se potrivește astfel încît să se așeze simetric față de aceste fire. Apoi slăbind piulița *26* și manevrînd șuruburile de reglare (în special *24*) se suprapun perfect firele reticulare peste imaginea lor.

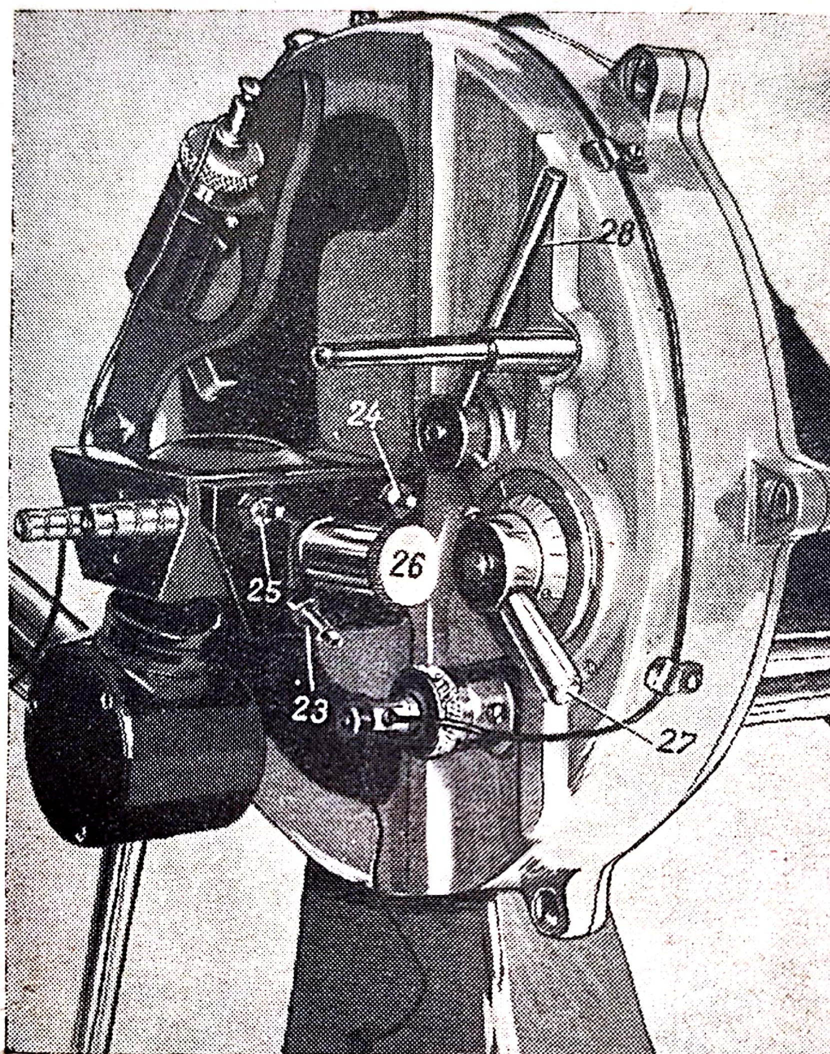


Fig. 36. Dispozitive pentru reglarea precisă a prismei:
23, 24 și *25* — șuruburi de reglare; *26* — piulița pentru fixarea prismei; *27*—pîrghie pentru deplasarea orizontală a prismei; *28*—opritorul pîrghiei *27*.

În acest caz, fața de emergență a prismei este perpendiculară pe axa lunetei. Pentru a regla în același mod și fața de incidență (superioară) a prismei, luneta se trece în poziția arătată în fig. 38, dînd la o parte în prealabil cu mîna sursa de lumină *9* (fig. 34). Se potrivește imaginea firelor reticulare în autocolimator și se suprapune imaginea peste firele reticulare de astă dată de preferință cu bucșa șurubului *25* (fig. 36).

Aducînd luneta în poziția normală (fig. 34) se verifică reglarea feței de emergență cu ajutorul autocolimatorului; dacă este nevoie se corectează această poziție și se verifică din nou poziția feței superioare. După reglarea poziției prismei, ea se fixează înșurubîndu-se piulița *26* pînă la refuz.

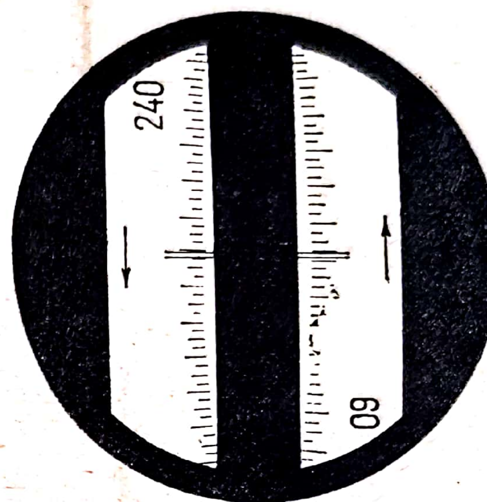


Fig. 37. Cîmpul vizual al dispozitivului de citire al refractometrului de precizie. Săgețile indică sensul gradării.

Măsurarea unghiului de refringență al prismei constă în determinarea poziției normalelor la fețele prismei. În acest scop, cu ajutorul autocolimatorului luneta se reglează perpendicular la fața de emergență, exact ca la reglarea prismei și se efectuează citirile pe discul gradat și pe micrometru; pentru aceasta se iau valorile medii ale indicației părții drepte și stîngi a scării. Apoi luneta se așază perpendicular pe fața de incidență (fig. 38) și se citește din nou. Diferența dintre întîia și a doua citire dă valoarea exactă a unghiului de refringență al prismei.

Măsurarea indicelui de refracție al prismei. Fața superioară a prismei se iluminează cu lumină monocromatică razantă, reglînd sursa de lumină *15* și condensatorul *14* la fel ca la determinările cu refractometrul Pulfrich. Firele reticulare din lunetă se potrivesc pe limita de separație dintre partea întunecată și cea luminată pe discul gradat și pe micrometru. Diferența dintre aceste citiri și poziția normalei la fața de emergență determinată anterior, dă unghiul căutat β_{aer} (fig. 5).

Dacă se lucrează cu aparatul descris mai sus, calculele se efectuează după formula de bază (II, 6).

La determinarea indicelui de refracție al prismei $n = 1$ (aer), atunci din formula (II, 6) rezultă că:

$$N^2 - 1 = \left(\frac{\sin \beta_{aer} + \cos \alpha}{\sin \alpha}\right)^2 \qquad (V, 1)$$

De aici, cunoscînd α și β_{aer}, se calculează N. După măsurarea lui α și N se pot determina indicii de refracție ai solidelor sau lichidelor, în principiu la fel ca la refractometrul Pulfrich. În acest caz, trebuie acordată o atenție deosebită caracterului plan-paralel al stratului de lichid de contact, la măsurarea probelor solide și preciziei termostatării, la măsurarea probelor lichide. Pentru determinările cu lichide

pe prismă se lipeşte o cuvă cilindrică (fig. 35) şi se foloseşte o cămaşă de încălzire cu termometru şi ştift cufundate în lichid (în figuri acestea nu se arată).

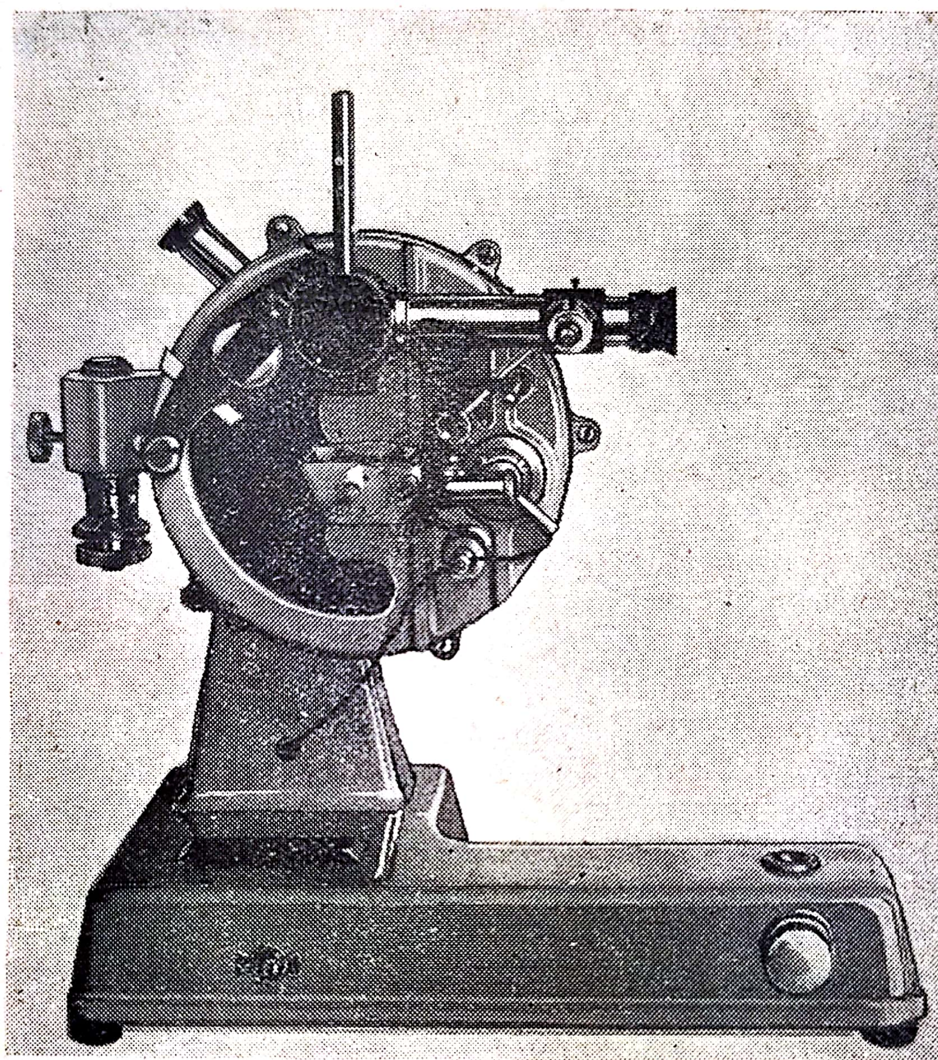


Fig. 38. Determinarea poziţiei normale la faţa superioară a prismei.

Dacă la calcularea indicilor de refracţie se folosesc logaritmi [1]) se recomandă următoarea succesiune a calculelor. La început se calculează unghiul β' (II, 4):

$$\sin \beta' = \frac{\sin \beta}{N},$$

apoi se calculează unghiul limită φ (II, 5):

$$\varphi = \alpha \pm \beta'$$

[1]) Trebuie folosite tabelele de logaritmi cu 7 zecimale, ale lui G. Veg.

Scanned with OKEN Scanner

(semnul plus se ia cînd raza limită emergentă este înclinată de la normală în partea muchiei de refringență a prismei, iar semnul minus se ia cînd este înclinată în partea opusă).

În sfîrșit, se determină n din relația de bază (II, 2) adecvată pentru logaritmare:

$$n = N \sin\varphi.$$

Aceste calcule necesare la măsurare, durează mult mai mult decît o determinare la un refractometru Pulfrich obișnuit. De aceea, refractometrul de precizie Pulfrich-Guild trebuie folosit numai în cazurile cînd acesta este în adevăr necesar și anume: la cercetări refractometrice precise, la măsurarea indicilor unor preparate de etalonare foarte pure și atunci cînd se lucrează cu substanțe cu un indice de refracție mic ($n < 1{,}3$), care nu intră în scările refractometrelor obișnuite (unele combinații ale fluorului).

Modelul de refractometru fabricat de firma Billingham-Stanley prezintă o serie de deficiențe, care micșorează valoarea lui, în special pentru cazul cercetărilor chimice. Mecanismul de citire nu este lipsit de eroarea de paralaxă și necesită o diafragmă suplimentară. Termometrul montat pe cămașa de încălzire este prea puțin precis pentru determinările cu lichide și trebuie înlocuit cu unul mai precis. Nu există dispozitive pentru înlocuirea rapidă a surselor de lumină. Cuva rămîne în fapt deschisă, ceea ce face imposibilă măsurarea precisă a indicilor de refracție ai amestecurilor și lichidelor volatile care se modifică în contact cu aerul.

2. Refractometrul de precizie tip Abbé

În refractometrul de precizie al firmei Bausch și Lomb [1] (fig. 39) se folosește blocul de prisme Abbé, iar pentru îmbunătățirea condițiilor de observare a razei limită, dimensiunile geometrice ale prismelor sînt mult mărite.

Mărirea preciziei mecanice a mecanismului goniometric se realizează aici prin folosirea unui rulment conic vertical în locul celui cilindric orizontal obișnuit.

Compensatorul de dispersie, care constituie o sursă de erori suplimentare, este suprimat la acest aparat, iar măsurătorile se efectuează în lumină monocromatică (lampă de sodiu sau lampă de mercur, cu filtre de lumină).

Spre deosebire de modelele obișnuite de refractometre Abbé, scara refractometrului de precizie descris are un vernier și nu este gradată în indici de refracție, ci este uniformă. Pentru transformarea indica-

Scanned with OKEN Scanner

ţiilor scării în mărimi n_λ se folosesc tabelele anexate. Acest refractometru îmbină în mod fericit o serie de avantaje ale construcţiei Abbé cu o precizie înaltă a măsurătorii şi este adecvat pentru determinările cu lichide. Cu aparate de acest tip s-au obţinut valori precise ale indi-

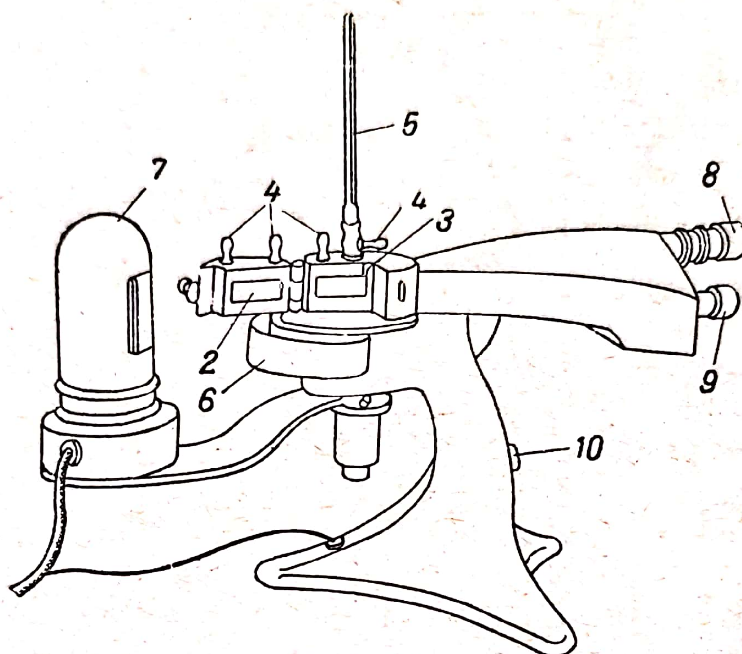


Fig. 39. Refractometru de precizie de tip Abbé:
1 — prisma de măsurare; *2* — prisma de iluminare; *3* — pîlnie pentru introducerea lichidului de determinat; *4*—ştuţuri pentru apă; *5*—termometru; *6* — capsulă pentru scurgerea lichidului în exces; *7* — lampă de sodiu; *8* — lunetă; *9* —lupa scării; *10* — întrerupătorul dispozitivului de iluminare a scării.

cilor de refracţie ai unor preparate extrem de pure de hidrocarburi şi combinaţii cu sulf, cuprinse în tabela IV.

3. Refractometrul RPL

Refractometrul de precizie RPL pentru laboratoare, fabricat de uzina de aparate de control şi măsură din Kiev (fig. 40), este destinat pentru determinarea conţinutului procentual de «substanţă uscată» în soluţii apoase. Scara acestui refractometru cuprinde intervalul de n_D între 1,333 şi 1,381 (adică pînă la 30% substanţă uscată raportat la zaharoză).

Blocul de prisme al refractometrului RPL (fig. 41) nu se deosebeşte principial de blocul refractometrelor Abbé şi se compune dintr-o prismă de lumină şi o prismă de măsurare; între feţele ipotenuze ale prismelor se aşază un strat subţire din lichidul de determinat.

Pentru iluminare (ca și la aparatele Abbé) se folosește lumina zilei sau o lampă electrică de 75—100 W. Compensatorul de dispersie se

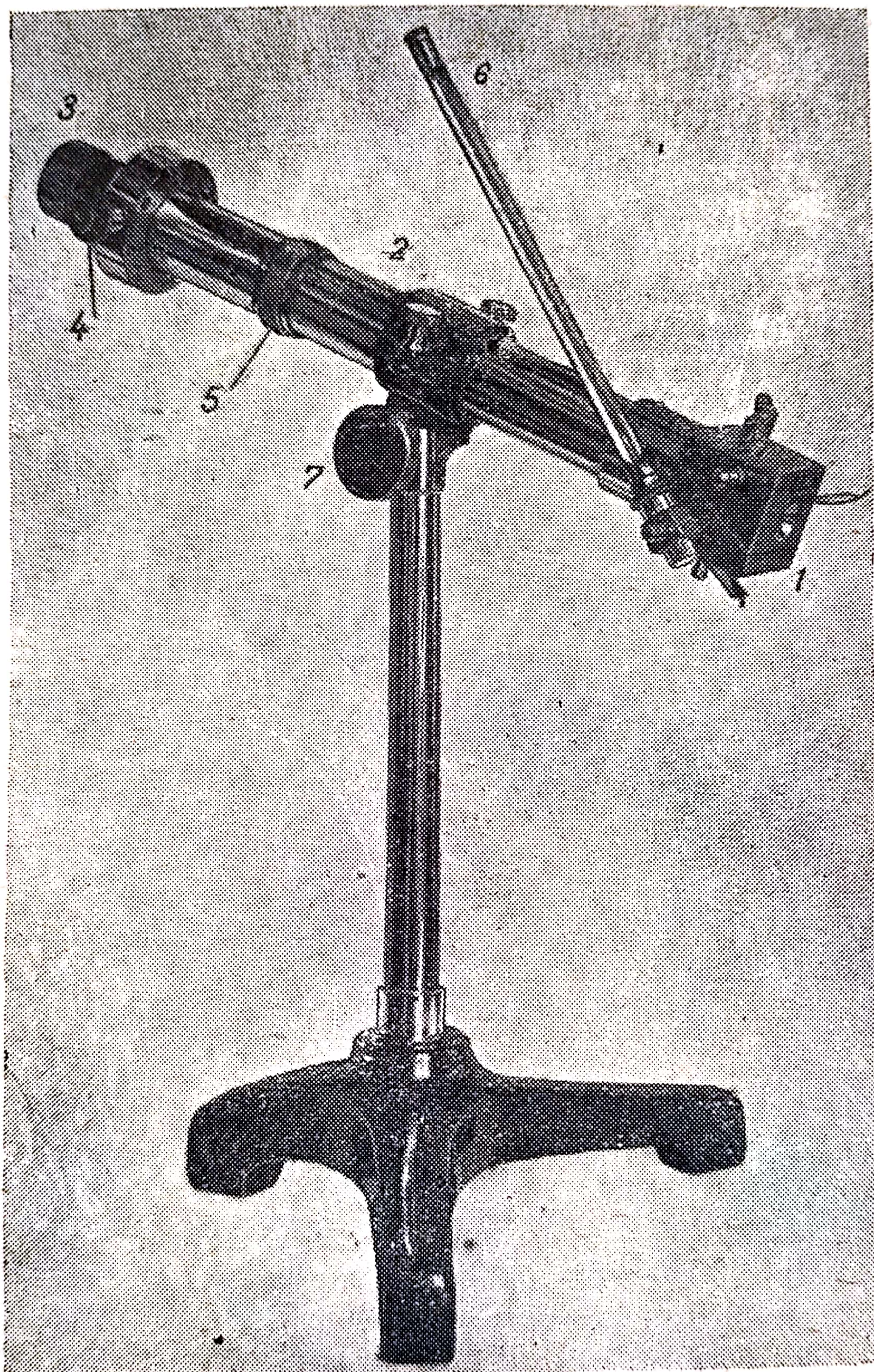


Fig. 40. Refractometru RPL:

1 — blocul de prisme; *2* — lunetă; *3* — ocularul lunetei; *4* — tamburul șurubului micrometric; *5* — inelul compensatorului de dispersie; *6* — termometru; *7* — buton de fixare.

compune dintr-o prismă Amici, care se rotește cu ajutorul unui inel montat pe corpul lunetei (fig. 40).

Scanned with OKEN Scanner

Precizia măsurătorii la această construcţie se măreşte, pînă la cîteva unităţi la a cincea zecimală, prin folosirea unei lunete cu o putere de mărire mai mare şi prin cuplarea rigidă a prismei de măsurare a lunetei. Suprimarea mecanismului goniometric mecanic exclude sursele de erori legate de acesta, dar limitează posibilitatea folosirii aparatului

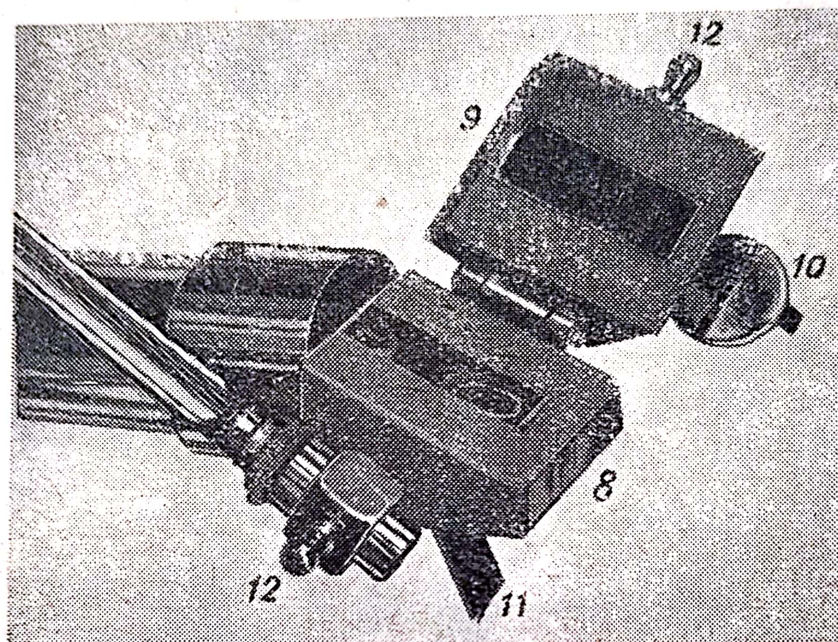


Fig. 41. Blocul de prisme RPL:

8 — camera cu prisma de măsurare; *9* — camera cu prisma de iluminare; *10* — capacul ferestrei prismei de iluminare (pentru determinări în lumină directă); *11* — capacul ferestrei prismei de măsurare (pentru determinări în lumină reflectată); *12* — ştuţuri pentru alimentarea şi evacuarea apei de termostatare.

la un interval îngust de indici de refracţie (de la 1,33 pînă la 1,38, adică în total 0,05 unităţi).

Poziţia razei limită se determină cu ajutorul scării de sticlă aşezată în planul focal al obiectivului lunetei şi observată prin ocular concomitent cu limita de separaţie. Scara este uniformă şi are 100 de diviziuni. Pentru potrivirea la indicaţii corecte şi aprecierea precisă a zecimilor de diviziuni scara poate fi deplasată pe distanţe mici cu ajutorul unui şurub micrometric special (fig. 40 şi 42). Şurubul este prevăzut cu un tambur de citire cu 10 diviziuni din care fiecare corespunde la 1/10 din diviziunea scării.

Aparatul RPL este calculat spre a fi folosit, în special, în laboratoarele industriei de zahăr; de aceea tabelele anexate la el servesc pentru transformarea indicaţiilor scării (în diviziuni arbitrare) direct în procente de zaharoză în soluţie apoasă. Dacă trebuie determinat n_D al

lichidului de cercetat, atunci indicațiile aparatului în procente de zaharoză, se recalculează folosind tabela indicilor de refracție ai soluțiilor de zaharoză (v. tabela X).

Diviziunea zero de pe scară corespunde indicelui de refracție al apei pure la 20°C ($n_D^{20} = 1,33299$).

La *verificarea reglării corecte a aparatului* se folosește apă distilată. În acest scop, slăbind clema *7* (fig. 40) aparatul se așază astfel încît fața de incidență a prismei de măsurare să fie orizontală; se așază pe ea 1—2 picături de apă și se închide blocul de prisme. Luneta se potrivește într-o poziție comodă pentru observare, îndreptînd-o către sursa de lumină. Se deschide clapeta *10* (fig. 41) și se reglează poziția ei pînă la obținerea unei limite de separație clare în cîmpul vizual. Colorația limitei, în culorile spectrului, se înlătură prin rotirea inelului condensatorului. Tamburul de citire *15* (fig. 42) se potrivește la zero. Apoi se așteaptă pînă cînd apa ia temperatura de 20°C [1]) (10—15 min) și se observă poziția limitei. La un aparat corect pus la punct limita trebuie să coincidă exact cu diviziunea zero a scării. În caz contrar, se slăbește șurubul *16* și susținînd tamburul de citire cu degetul mîinii stîngi în poziția zero, se suprapune diviziunea zero a scării pe limita de separație prin rotirea inelului *17*. Apoi menținînd tamburul și inelul *17* în poziția zero, ele se fixează cu ajutorul șurubului *15*.

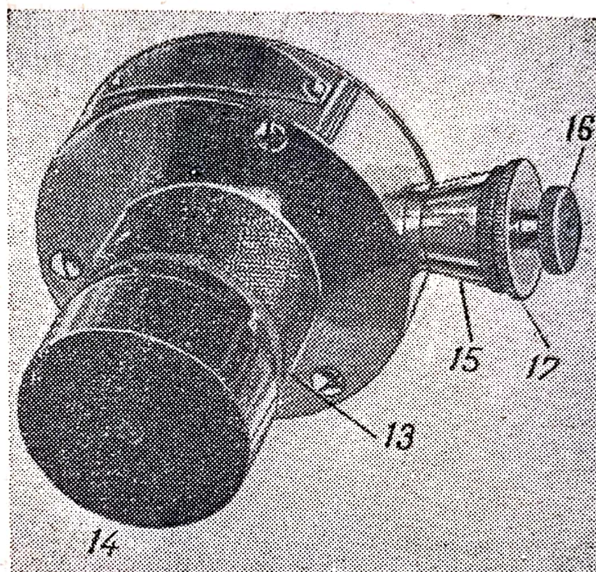


Fig. 42. Ocularul și șurubul micrometric al refractometrului RPL:

13 — inel pentru focalizarea ocularului; *14* — diafragmă pentru micșorarea erorilor de paralaxă; *15* — tamburul de citire al șurubului micrometric; *16* — șurub de fixare; *17* — șaibă de reglare.

Indicațiile aparatului pot fi verificate cu soluții apoase de zaharoză pură, de concentrație cunoscută.

Dacă la măsurarea soluțiilor, limita de separație se situează între diviziunile scării, atunci ea se suprapune pe cea mai apropiată diviziune inferioară, rotind tamburul de citire *15*. Indicațiile scării tamburului (numărul de zecimale) se adaugă la numărul întreg de diviziuni citite pe scară. Citirea se repetă de 2—3 ori și se ia media.

---

[1]) Cămășile prismelor trebuie puse în legătură cu termostatul de recirculație.

Precizia citirii a 0,1 diviziuni din scară (o diviziune a tamburului) corespunde la o precizie a lui n_D de aproximativ $5 \cdot 10^{-5}$ (0,03% zaharoză).

Dacă se propune ca refractometrul RPL să fie folosit la determinare cu lichide a căror dispersie diferă apreciabil de dispersia apei, atunci trebuie să se țină seamă de posibilitatea unor erori însemnate din cauza neperfecțiunii compensatorului și acesta trebuie verificat în modul descris în capitolul precedent.

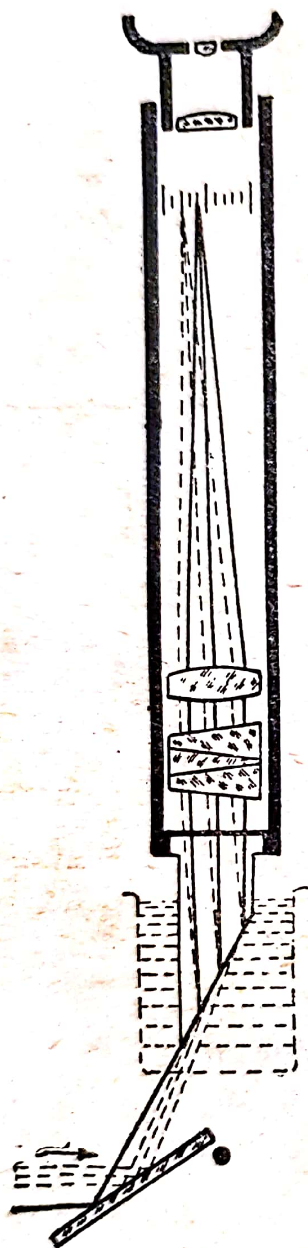


Fig. 43. Schema de funcționare a refractometrului de imersie.

4. Refractometrul de imersie

Refractometrul de imersie reprezintă un aparat tip RPL perfecționat și se deosebește de acesta din urmă prin construcția prismelor de măsurare și intervalul indicilor de refracție cuprinși (fig. 43, 44).

La acest aparat blocul de prisme RPL este înlocuit printr-o prismă de măsurare sub formă de cilindru secționat oblic, cufundat în paharul cu lichidul de măsurat; de aici provine și denumirea de refractometru de imersie. Mărirea însemnată a volumului necesar al probei legată de acest fapt, nu prezintă importanță într-o serie de cazuri (de exemplu, în condiții industriale). În schimb, îndepărtarea prismei de iluminare permite respectarea cu strictețe a condiției de observare a razei limită și astfel limita de separație dintre cîmpul luminat și cel întunecat este mai clară, ceea ce contribuie la mărirea preciziei măsurării.

Termostatarea se realizează prin menținerea paharului cu lichid într-o baie de apă cu o fereastră de sticlă la fund și cu o oglindă pentru dirijarea luminii (fig. 45).

Aparatul este înzestrat cu cîteva prisme de măsurare detașabile, care se montează direct pe capătul inferior al lunetei. Trusa completă se compune din 6—12 prisme; fiecare din acestea cuprinde un interval de n_D de aproximativ 0,03—0,04, iar trusa completă permite măsurarea de n_D în limitele cuprinse între 1,325—1,544 sau 1,647 (în funcție de numărul prismelor).

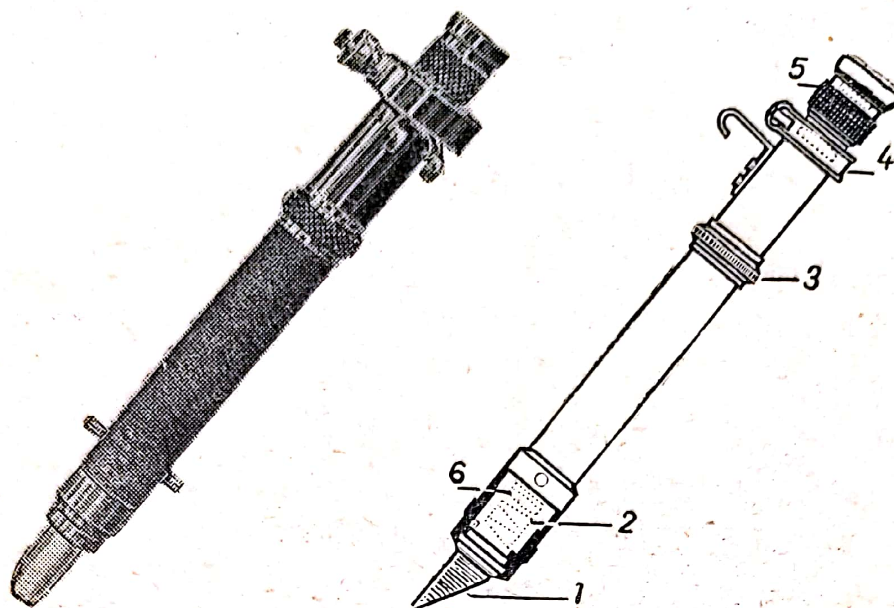


Fig. 44. Aspectul exterior şi piesele principale ale refractometrului de imersie:

1 — prismă; *2* — compensator; *3* — inelul compensatorului; *4* — scară; *5* — ocular; *6* — obiectiv.

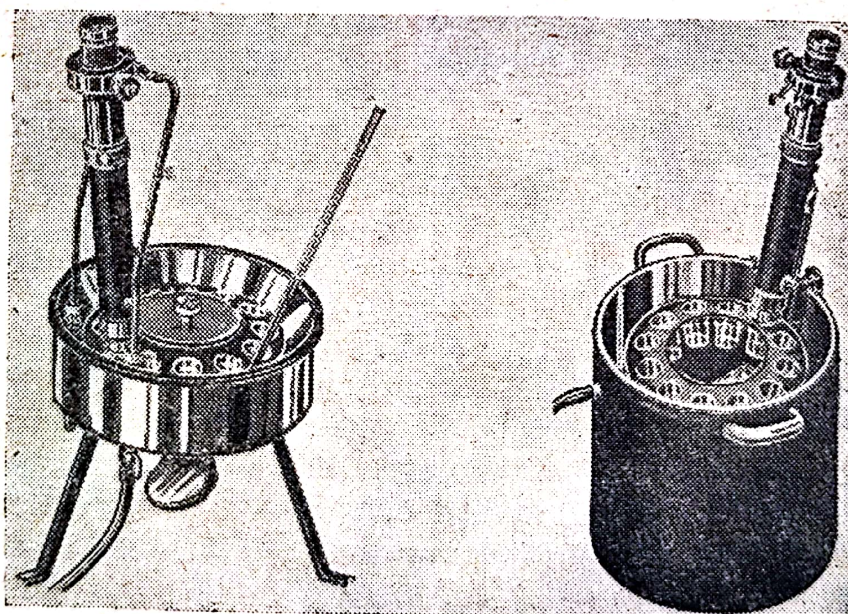


Fig. 45. Băi de termostatare pentru refractometrul de imersie.

La aparatele Zeiss, fabricate începînd din anul 1933 se atașează prisme cu următoarele intervale de n_D măsurabile:

I	1,3254 – 1,3664;	*L*6	1,5011 – 1,5322;
*L*2	1,3642 – 1,3999;	*L*7	1,5312 – 1,5631;
*L*3	1,3989 – 1,4360;	*L*8	1,5621 – 1,5899;
*L*4	1,4350 – 1,4678;	*L*9	1,5899 – 1,6205;
*L*5	1,4668 – 1,5021;	*L*10	1,6195 – 1,6470.

Aparatele mai vechi au avut trusele de prisme întrucîtva diferite, cu alte intervale de n_D și alte notări.

Pentru analiza soluțiilor de zahăr se atașează, uneori, o prismă specială «*Z*» care corespunde, în ce privește intervalul n_D, cu prisma RPL.

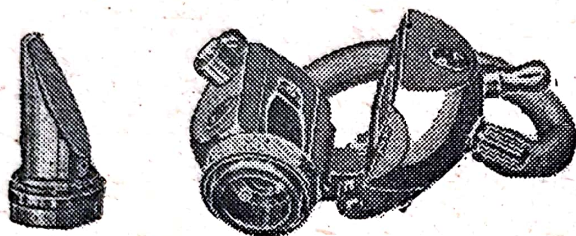


Fig. 46. Prisma de măsurare (stînga) și blocul de prisme demontabil de la refractometrul de imersie.

Unele aparate sînt prevăzute cu prisme suplimentare care se atașează la prismă și care permit să se lucreze cu cîteva picături de lichid. În afară de aceasta, majoritatea prismelor pot fi montate în blocuri de schimb, termostabile de tip Abbé împreună cu prisme de iluminare (fig. 46). Refractometrul cu astfel de prisme suplimentare și blocuri nu mai este un simplu refractometru de imersie, fiind perfect analog cu refractometrul RPL, descris mai sus.

Pentru determinarea indicilor de refracție la lichide în curgere, se fabrică cuve speciale termostabile, care se îmbracă pe prismele de măsurare.

Un model de cuvă cu scurgere, reprezentat în fig. 47, necesită pentru înlocuirea totală a lichidului de măsurat 40—50 ml, iar termostatarea lichidului aflat în repaus durează 50 secunde.

După schimbarea fiecărei prisme, scara se reglează (perfect analog după modul descris pentru refractometrul RPL). Prima prismă se reglează în raport cu apa. În acest caz, citirea pe scara aparatelor (Zeiss) trebuie să fie egală cu 14,5 diviziuni pentru 20°C sau 15,0 — pentru 17,5° [1]). Celelalte prisme se reglează în raport cu plăcile sau prismele de etalonat [2]) care se folosesc în modul descris în Cap. IV.

Precizia măsurării lui n_D este aproximativ de $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ cu toate că în condiții favorabile precizia citirilor este de 2 ori mai mare. La

[1]) Pentru prisma «*Z*» scara se reglează la fel ca și la RPL la zero, la 20°C.

[2]) Intervalele scărilor pentru a doua și a treia prismă depășesc limitele indicilor de refracție ai plăcilor de etalonare din sticlă; de aceea pentru reglarea lor se folosesc prisme de etalonare speciale [5].

Scanned with OKEN Scanner

aparate bune, cu o putere de mărire mai mare a ocularului, se poate atinge o precizie de $\pm 2 \cdot 10^{-5}$.

Transformarea indicaţiilor scării în n_D pentru fiecare prismă se efectuează cu ajutorul unei tabele speciale.

Pentru prisma I (Zeiss) legătura dintre numărul diviziunilor scării S şi indicele de refracţie măsurat se exprimă prin formula:

$$n = 1{,}32735 + 3{,}93 \cdot \cdot 10^{-4} S - 2 \cdot 10^{-7} S_2.$$

Refractometrele de imersie au găsit o întrebuinţare largă în laboratoarele industriei fermentative şi de zahăr precum şi în laboratoarele alimentare. În literatură există numeroase date care exprimă direct concentraţia soluţiilor diferitelor substanţe în diviziuni ale scării refractometrelor de imersie (v. de exemplu [6]).

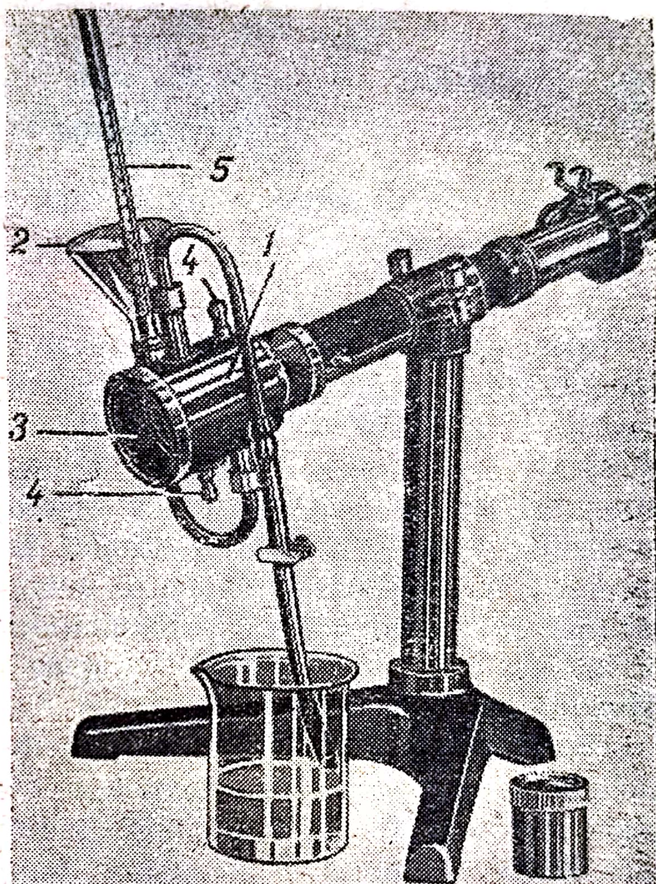


Fig. 47. Refractometru de imersie prevăzut cu cuvă cu scurgere continuă:

1 — cuvă cu scurgere; *2* — pîlnie pentru introducerea lichidului cercetat; *3* — fereastra cuvei; *4* — ştuţuri pentru apa de termostatare; *5* — termometru.

Refractometrul de imersie, fiind tipul cel mai răspîndit de refractometru de precizie în laboratoarele de chimie, este fabricat de către o serie de întreprinderi. Modelul descris mai sus este produs de către uzina Zeiss [4]. Aparatele altor firme se deosebesc prin caracteristica prismelor şi prin piesele secundare. Industria sovietică produce o serie de refractometre de imersie cu marca IRF-24.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

Folosirea refractometriei în chimie

Ideia variaţiei proprietăţii substanţelor de a refracta lumina în funcţie de compoziţia chimică a substanţei respective, a apărut încă de la sfîrşitul secolului al XVII-lea. În « Optica » lui Newton se găseşte o interpretare a datelor referitoare la « forţa de refracţie » a unor serii de substanţe din punct de vedere al reprezentărilor existente în acel timp despre natura lor chimică. Bazîndu-se pe mărimile refracţiei specifice, Newton a tras concluzii interesante referitoare la compoziţia sărurilor, alcoolului etilic şi a diamantului a cărui înrudire cu substanţele organice a fost prezisă de Newton cu mult înainte ca aceasta să fie dovedită pe cale chimică [1]).

Programul larg de cercetări fizico-chimice al lui M. V. Lomonosov includea « experienţe referitoare la refracţia în lichide », care au fost efectuate de el în 1756 şi anii următori [2]). Printre instrumentele cu care M. V. Lomonosov « a trecut la problema dificilă a combinării chimiei cu fizica şi cu geometria a fost cadranul conceput pentru determinarea refracţiei în corpurile chimice ». Lomonosov a lucrat din anul 1752 pînă în anul 1762 la construcţia şi perfecţionarea acestui aparat, care este unul din primele refractometre.

La începutul secolului al XIX-lea au fost date anumite indicaţii în privinţa posibilităţii şi utilităţii analizei refractometrice a unor produse şi soluţii tehnice; totuşi aceasta nu a căpătat atunci o întrebuinţare practică din cauza lipsei unor aparate adecvate şi precise pentru măsurarea refracţiei luminii.

Studiul intensiv al variaţiei constantelor refractometrice în funcţie de compoziţia combinaţiilor chimice şi a soluţiilor a început la mijlocul secolului al XIX-lea. Imediat după apariţia unor refractometre Abbé de construcţie adecvată (1874), analiza refractometrică a început să

---

[1]) И. Ньютон, Оптика, пер. акад. С. И. Вавилова, ГИЗ, 1927, pag. 211—216.

[2]) В. Л. Ченакал. Рефрактаметр и рефрактометрические методы исследования в работах М.В. Ломоносова. Уст. физ. наук, **42**, 41, 1950.

fie folosită în laboratoarele industriale (analiza soluţiilor de glicerină, 1880).

De atunci, importanţa metodelor refractometrice a început să crească rapid şi ele au pătruns în toate domeniile chimiei. Actualmente numărul acestor metode este atît de mare încît expunerea lor amănunţită ar putea să constituie obiectul unei monografii vaste.

În acest capitol se prezintă o dare de seamă succintă despre utilizările principale ale refractometriei în chimie cu expunerea bazelor principiale ale celor mai importante metode şi caracteristica lor generală. Amănuntele tehnice necesare pentru folosirea practică a acestor metode pot fi găsite în lucrările şi monografiile originale, indicate în lista bibliografică.

1. Constantele refractometrice — criteriu de puritate a substanţelor şi mijloc de identificare

Indicele de refracţie constituie, la o temperatură şi lungime de undă dată, o constantă importantă caracteristică unei combinaţii chimice. Numărul imens de date referitoare la indicii de refracţie ai lichidelor organice şi cristalelor anorganice (în special a mineralelor), obţinute în ultimul secol, permite folosirea pe scară largă a refractometriei pentru stabilirea identităţii substanţelor cercetate cu cele descrise anterior şi totodată pentru evaluarea gradului lor de puritate.

În prezent, indicele de refracţie, alături de densitate, temperatură de topire şi de fierbere, face parte dintre proprietăţile a căror determinare este considerată obligatorie pentru caracterizarea combinaţiilor lichide.

Considerînd un preparat impur drept o soluţie diluată a impurităţii în substanţa pură, se poate determina conţinutul impurităţilor (x) cu relaţia liniară (I, 79) transcrisă în forma:

$$x = \frac{n - n_{pur}}{k} \qquad \text{(VI, 1)}$$

(n şi n_{pur} sînt indicii de refracţie ai preparatului cercetat şi ai substanţei pure).

Coeficientul k se stabileşte, de preferinţă, în mod experimental pentru substanţa de analizat, dar pentru o evaluare aproximativă se poate aprecia mărimea x, pornind de la regula aditivităţii (I, 74). În acest caz, se folosesc relaţiile aproximative:

$$V_{imp} \approx 100 \frac{n - n_{pur}}{n_{imp} - n_{pur}} \qquad \text{(VI, 2)}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$P_{imp} \approx 100 \frac{d_{imp}}{d} \cdot \frac{n - n_{pur}}{n_{imp} - n_{pur}}, \qquad (VI, 3)$$

în care V_{imp} și P_{imp} reprezintă conținutul de impurități în procente de volum, respectiv de masă, iar d_{imp} și d, densitatea impurităților și a preparatului de cercetat.

Din formulele (VI, 2) și (VI, 3) se vede că sensibilitatea metodei refractometrice de determinare a impurităților depinde de diferența $n_{imp} - n_{pur}$: cu cît diferența dintre indicii de refracție ai substanței de bază și ai impurităților este mai mare cu atît indicele de refracție constituie un criteriu mai sensibil al purității. Dacă valorile n_{imp} și n_{pur} sînt apropiate, atunci concordanța dintre n și n_{pur} nu dovedește încă puritatea preparatului.

În general, pentru caracterizarea purității unei substanțe nu este suficient să se determine numai indicele de refracție, deoarece concluzii în adevăr sigure pot fi trase numai dintr-un ansamblu de mai multe proprietăți.

La obținerea unor combinații noi și puțin studiate, mărimile n_{pur} și n_{imp} nu sînt cunoscute și refractometria se folosește numai la obținerea unor date calitative referitoare la desfășurarea purificării. Dacă în procesul de purificare prin diferite procedee, indicele de refracție al unei substanțe continuă să varieze, atunci substanța nu poate fi considerată pură.

Dacă o substanță a fost anterior studiată în mod minuțios, atunci drept criteriu de puritate servește concordanța dintre indicele de refracție al preparatului proaspăt obținut și valoarea lui stabilită cu certitudine pentru combinația pură. La sintezele obișnuite ale preparatelor cu un grad nu prea mare de puritate, este necesară o concordanță a indicilor pînă la 0,0001—0,0002. Cînd indicele de refracție servește la identificarea (stabilirea naturii) unei substanțe atunci se consideră, de obicei, satisfăcătoare și o concordanță mai puțin precisă a indicilor și anume pînă la 0,001—0,002.

Pentru identificare este extrem de utilă măsurarea dispersiei, deoarece în multe cazuri substanțele cu indici n_{λ_1} apropiați au o dispersie $n_{\lambda_1} - n_{\lambda_2}$ diferită. Concordanța dispersiei preparatelor cu aceiași indici de refracție n_{λ_1} constituie o confirmare a identității lor.

Refracția specifică și cea moleculară, contrar afirmațiilor întîlnite uneori în literatură, sînt puțin utile pentru caracterizarea purității substanțelor. Aceste constante combinate sînt mult mai puțin sensibile față de impurități decît n sau d și concordanța valorilor poate duce la o concluzie greșită referitoare la puritatea preparatului. Pe de altă parte, nepotrivirile mari dintre valorile experimentale și cele calculate

considerînd caracterul aditiv al refracţiei moleculare, nu confirmă întotdeauna prezenţa impurităţilor, datorită caracterului aproximativ al aditivităţii refracţiei moleculare (v. § 6 al acestui capitol).

2. Analiza refractometrică a amestecurilor binare

Din mărimea indicelui de refracţie al unei soluţii binare se poate stabili concentraţia acesteia. Precizia analizei este determinată în acest caz de raportul dintre precizia măsurării indicilor şi diferenţa indicilor de refracţie a componentelor; ea depinde totodată şi de forma curbei indicelui de refracţie — compoziţie. Cu cît precizia măsurătorilor refractometrice este mai mare şi cu cît diferenţa dintre refringenţa componentelor este mai mare, cu atît va fi mai mare (în general) precizia analizei.

La o diferenţă a indicilor de refracţie ai componentelor de aproximativ 0,1 la refractometrele obişnuite cu unghi limită se poate determina uşor concentraţia cu o precizie de ordinul zecimilor de procent, iar cu refractometrele de precizie se poate determina concentraţia cu o precizie de cîteva sutimi de procent.

Analiza refractometrică a soluţiilor presupune cunoaşterea variaţiei indicelui de refracţie cu compoziţia. Pentru o serie de produse de importanţă industrială, în special pentru soluţiile apoase de alcool, glicerină, acizi mai importanţi, baze şi săruri mai importante, variaţia indicilor de refracţie cu compoziţia a fost studiată în repetate rînduri şi minuţios şi există tabele amănunţite folosite direct la analizele refractometrice (de exemplu tabelele V, VI, VIII — XII).

Pentru multe sisteme binare există şi formule empirice care stabilesc o relaţie între indicele de refracţie şi concentraţie (v. Cap. I). Dacă pentru sistemul de analizat nu există date în literatură, atunci se folosesc, de obicei, curbele indicilor de refracţie trasate la o scară mare, reprezentate pe baza rezultatelor măsurării unor soluţii special preparate, cu o compoziţie exact cunoscută. În acest caz trebuie acordată, bineînţeles, o deosebită atenţie preparării precise a amestecurilor etalon. Studierea bogatului material experimental referitor la indicii de refracţie ai soluţiilor confirmă că cea mai probabilă cauză a preciziei scăzute a multor date publicate, constă în prepararea neglijentă a soluţiilor etalon.

Amestecurile cu o compoziţie cunoscută trebuie preparate printr-o cîntărire exactă, iar probele de lichide exact cîntărite trebuie să fie cel puţin de cîteva grame. Cantitatea componentelor volatile trebuie determinată întotdeauna din creşterea în greutate, introducîndu-le în proba exact cîntărită a componentei mai puţin volatile şi luînd măsuri împotriva evaporării. O soluţie diluată a uneia din componente

se prepară de preferinţă prin diluarea soluţiilor de concentraţie medie şi nu direct din componente.

Pentru uz intern de laborator, pe graficele analitice, în locul indicilor de refracţie, se poate nota unghiul, urmînd ca citirile să se facă după tamburul şurubului micrometric sau numărul diviziunilor scărilor arbitrare.

Uneori indicii de refracţie ai componentelor amestecurilor de analizat se deosebesc întrucîtva de indicii de refracţie ai substanţelor folosite la prepararea soluţiilor etalon. Astfel de nepotriviri în indici se întîlnesc deseori atunci cînd se lucrează cu grafice trasate după date din literatură şi se pot datora variaţiilor conţinutului de impurităţi în preparatele luate sau diferitelor feluri de erori sistematice ale măsurătorilor optice. În astfel de cazuri la folosirea graficelor şi a tabelelor pot apărea erori sistematice. Pentru evitarea acestor erori se recomandă folosirea unui procedeu de calcul grafico-analitic, a cărui esenţă constă în următoarele.

Cu ajutorul rezultatelor obţinute la măsurarea soluţiilor etalon sau cu datele din literatură se calculează mărimile:

$$x_{ad} = \frac{n - n_2}{n_1 - n_2} \cdot 100 \qquad \text{(VI, 4)}$$

şi

$$\Delta x = x - x_{ad},$$

în care x este concentraţia uneia din componentele soluţiei (în orice fel de unităţi procentuale), iar n, n_1 şi n_2 sînt indicii de refracţie ai soluţiei şi a componentelor ei.

Apoi se trasează graficul Δx în funcţie de x_{ad} (sau $\Delta x - n$). La analiza unor soluţii necunoscute, se calculează la început x_{ad} cu formula (VI, 4), iar apoi se găseşte graficul Δx şi prin însumare se obţine valoarea exactă a concentraţiei:

$$x = x_{ad} + \Delta x. \qquad \text{(VI, 5)}$$

Avantajul principal al unui astfel de procedeu grafico-analitic constă în faptul că sursele de erori sistematice menţionate se exclud uşor prin măsurarea concomitentă a indicilor de refracţie ai soluţiei şi componentelor ei, la acelaşi aparat, în condiţii identice.

Graficele auxiliare ale lui Δx au dimensiuni mult mai mici decît graficele obişnuite $x - n$ pentru calculele exacte, de aceea desenarea graficelor lui Δx şi folosirea lor este mult mai comodă.

3. Analiza refractometrică a amestecurilor ternare

Pentru analiza completă a unui amestec ternar trebuie determinaţi doi parametri independenţi care caracterizează compoziţia lui. Unul din aceşti parametri poate fi indicele de refracţie. Al doilea parametru

Scanned with OKEN Scanner

poate fi o proprietate fizică oarecare uşor determinabilă, de exemplu, densitatea, tensiunea superficială, viscozitatea, constanta dielectrică, temperatura de topire sau de fierbere. Al doilea parametru poate fi şi o caracteristică chimică a sistemului: concentraţia uneia din componente, aciditatea, alcalinitatea, gradul de nesaturare etc.

Metoda refractodensimetrică se foloseşte mai des decît alte metode la analiza sistemelor ternare şi constă în măsurarea indicelui de refracţie şi a densităţii. Compoziţia amestecurilor se determină de obicei din aceste date printr-o metodă grafică. În acest scop se prepară la început

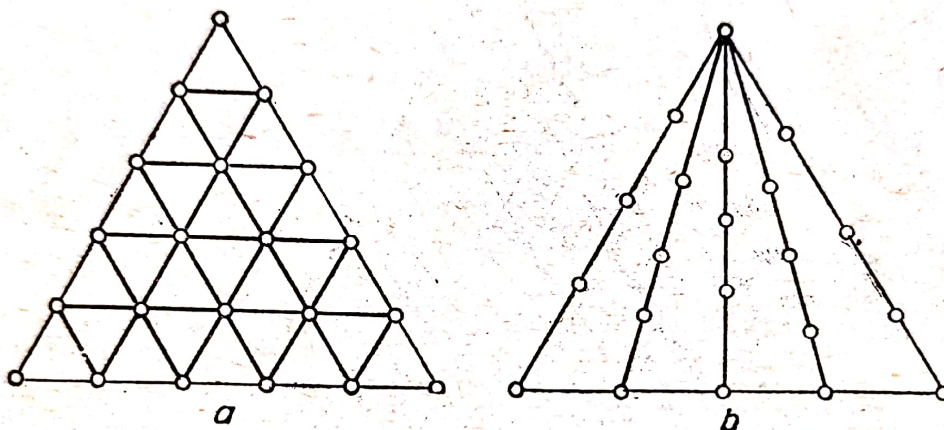


Fig. 48. Schema de preparare a amestecurilor ternare pentru studiul variaţiei indicilor de refracţie şi a densităţii în funcţie de compoziţie. Procedeul *a* este mai laborios, dar permite să se scoată mai bine în evidenţă alura curbelor proprietăţilor studiate la un număr minim de amestecuri. În procedeul *b* amestecurile ternare se prepară prin diluarea amestecurilor binare cu al treilea component.

amestecuri ternare de o compoziţie precis cunoscută, distribuite în mod raţional în diagrama triunghiulară a compoziţiilor, prin unul din procedeele arătate în fig. 48. Apoi se măsoară indicii de refracţie şi densităţile acestor amestecuri etalon. Pentru fiecare din secţiunile cercetate ale triunghiului (fig. 48) se trasează grafice auxiliare *n*-compoziţie şi *d*-compoziţie. Cu ajutorul acestor grafice *n* şi *d* se interpolează la intervale egale. Valorile interpolate se notează pe o diagramă triunghiulară de dimensiuni mai mari şi punctele cu aceleaşi valori ale lui *n* se leagă prin curbe, *izorefractele*; de asemenea se unesc prin curbe şi punctele cu aceleaşi valori ale lui *d*, *izodensele*.

Astfel se obţine o diagramă triunghiulară de calcul cu o reţea de curbe care unesc punctele corespunzătoare la aceleaşi valori ale indicelui de refracţie, respectiv ale densităţii. În fig. 49 (într-o formă mult micşorată) se arată o astfel de diagramă pentru analiza amestecurilor ternare de alcool etilic, alcool metilic şi apă. Pentru a determina compoziţia unei probe de cercetat, se găseşte punctul de intersecţie al curbelor corespunzătoare la *n* şi *d* ale amestecului de analizat. Coordonatele

acestui punct, în diagrama triunghiulară a compoziţiilor, arată direct concentraţia componentelor.

Se consideră, de exemplu, că amestecul de analizat are o densitate de 0,880 şi un indice de refracţie corespunzător la 95,0 diviziuni convenţionale ale scării unui refractometru de imersie. Punctul de intersecţie al curbelor corespunzătoare densităţii 0,880 şi diviziunii 95,0 de pe fig. 49 corespunde la compoziţia: 34% apă, 60% alcool etilic şi 6% alcool metilic.

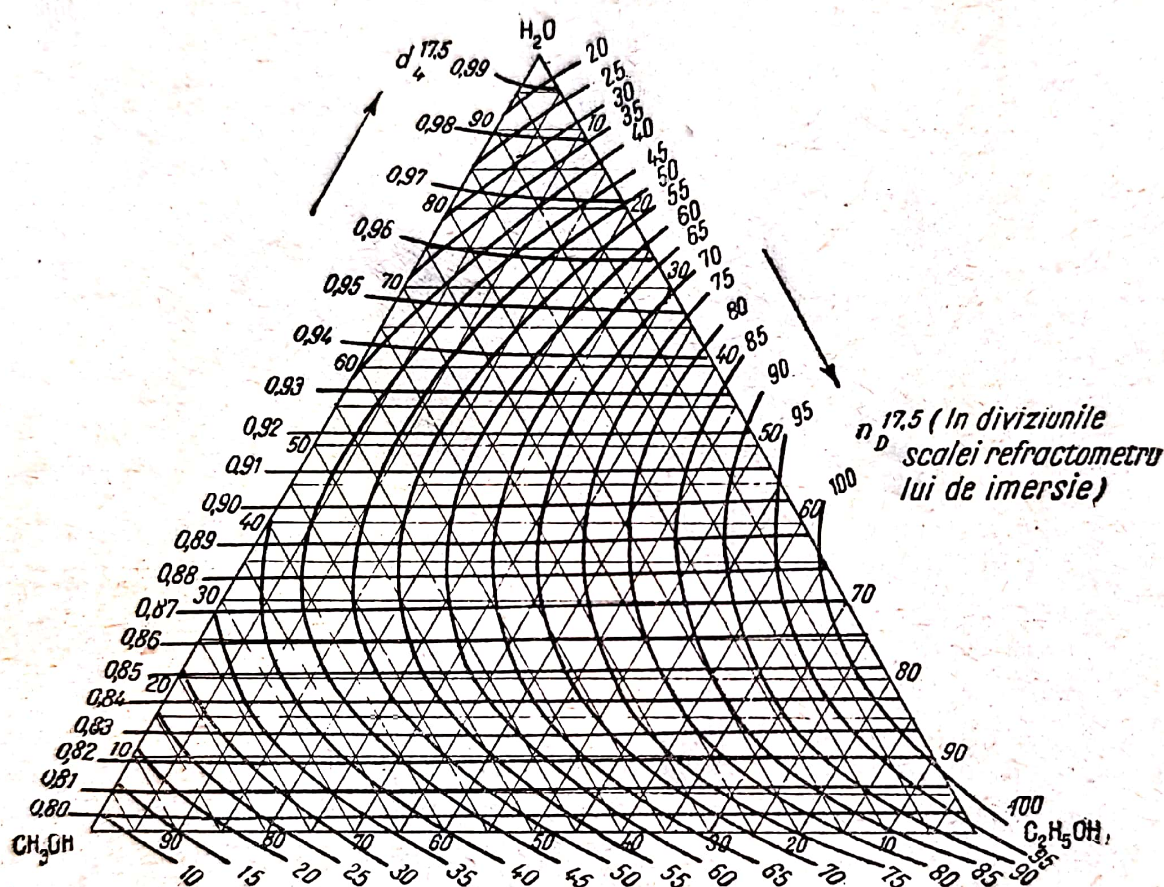


Fig. 49. Diagramă triunghiulară pentru analiza refracto-densimetrică a sistemului ternar alcool etilic - alcool metilic - apă.

Posibilitatea de a analiza complet un sistem ternar prin măsurarea a două proprietăţi şi precizia rezultatelor obţinute sînt determinate de raportul valorilor numerice ale proprietăţilor componentelor. Mărimea proprietăţii măsurate a unei componente trebuie să se deosebească mult de ale celeilalte. În acest caz componentele cu valori apropiate ale uneia din proprietăţi trebuie să se deosebească suficient de mult în ce priveşte mărimea celeilalte proprietăţi, astfel încît sistemul de izolinii să fie intersectat pe diagramă sub unghiuri pe cît posibil apropiate de unghiuri drepte. În sistemul arătat în fig. 49, alcoolul metilic

Scanned with OKEN Scanner

şi alcoolul etilic, avînd o densitate apropiată, au indici de refracţie mult diferiţi, iar apa care are indicele de refracţie apropiat de al alcoolului metilic se deosebeşte mult de acesta din urmă în privinţa densităţii.

Diagramele de calcul pot fi trasate şi în coordonate dreptunghiulare obişnuite aşezînd pe axe proprietăţile măsurate şi trasînd, pe baza datelor experimentale, liniile corespunzătoare aceloraşi concentraţii, în modul arătat în fig. 50.

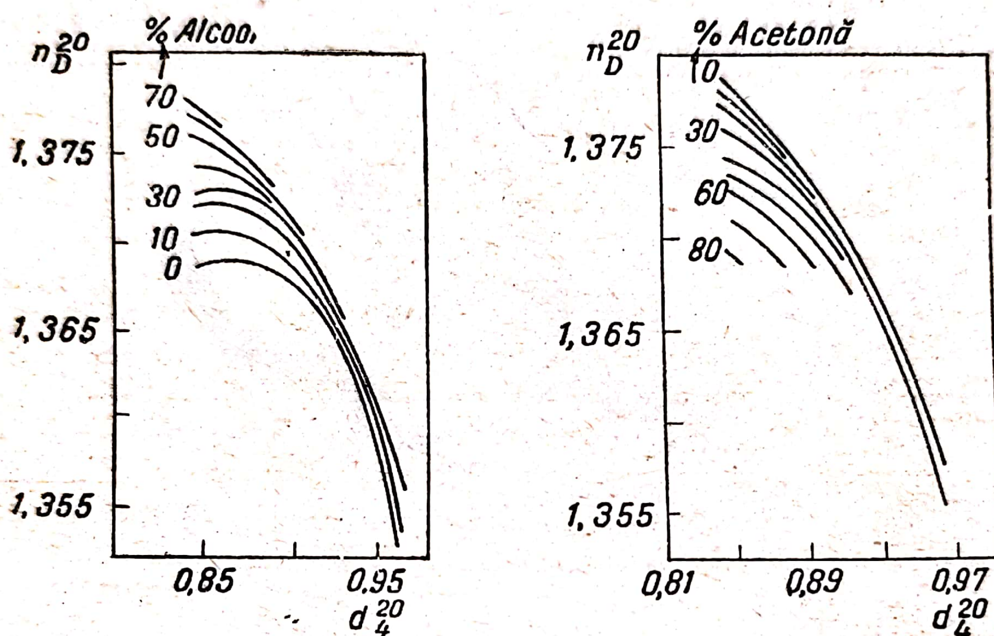


Fig. 50. Diagrame dreptunghiulare pentru analiza refractodensimetrică a sistemului ternar acetonă - alcool izopropilic - apă.

La soluţiile la care variaţia indicilor de refracţie şi a densităţii cu concentraţia se exprimă suficient de precis printr-o ecuaţie liniară, analiza refractodensimetrică poate fi efectuată prin rezolvarea unui sistem de ecuaţii liniare [3]. În acest caz, nu trebuie construite diagrame de calcul.

Metoda dispersiometrică şi *metoda extracţiei* care necesită numai date refractometrice [2] prezintă avantajul rapidităţii şi uşurinţei efectuării analizei amestecului într-un interval de timp minim.

Metoda dispersiometrică se bazează pe măsurarea indicilor de refracţie pentru două lungimi de undă diferite şi în general se construieşte o diagramă triunghiulară cu o reţea de curbe corespunzătoare la acelaşi n_{λ_1} şi curbe corespunzătoare la aceeaşi dispersie egală, $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$. La sisteme normale (de exemplu, de hidrocarburi) care prezintă abateri mici de la aditivitate, nu este necesar să se studieze, în prealabil, amestecuri ternare cu o compoziţie cunoscută şi să se traseze o diagramă triunghiulară. În acest caz, calculul se efectuează prin rezolvarea unui

Scanned with OKEN Scanner

sistem de ecuaţii în care se introduc datele obţinute prin amestecuri binare formate din componentele sistemului ternar.

Precizia unei astfel de analize dispersiometrice a sistemelor ternare de tipul hidrocarbură aromatică-parafină-naftenă este de aproximativ 1% absolut (în cazul cînd se lucrează cu refractometrul Pulfrich).

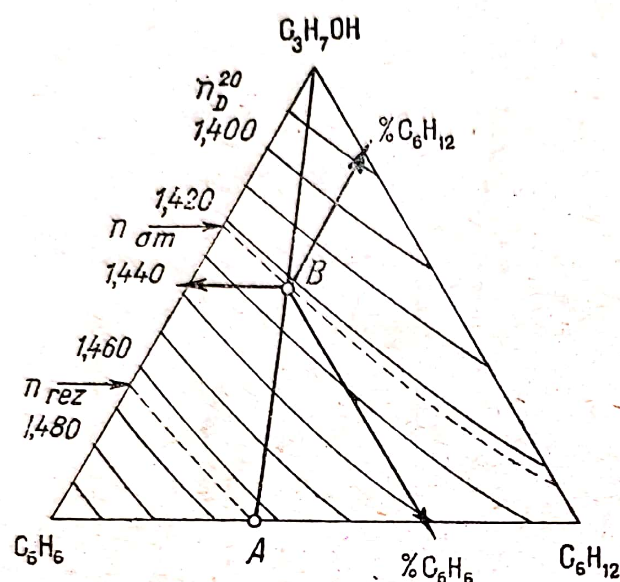


Fig. 51. Diagramă triunghiulară pentru analiza sistemului ternar benzen-ciclohexan-alcool propilic prin metoda extracţiei.

Punctul de intersecţie al curbei cu acelaşi indice de refracţie $n_{rez.}$ din partea componentelor neextrase (punctul *A*) se uneşte printr-o linie dreaptă cu vîrful opus al triunghiului. Această dreaptă intersectează curba cu acelaşi indice de refracţie $n_{amestec}$ în punctul *B*, ale cărui coordonate arată compoziţia procentuală a amestecului analizat.

La metoda extracţiei, una din componente se îndepărtează cantitativ cu ajutorul unui reactiv sau solvent convenabil şi problema se reduce la un caz simplu de analiză a unui amestec binar. Aplicabilitatea acestei metode este limitată de posibilitatea găsirii unui solvent sau reactiv selectiv corespunzător. Pentru multe amestecuri de hidrocarburi saturate şi aromatice, pentru derivaţi halogenaţi şi combinaţii organice simple cu oxigen sau azot, un bun solvent selectiv este acidul sulfuric 75 — 80%.

Analiza constă în măsurarea lui *n* al amestecului ternar, extracţia uneia din componente prin agitare cu solvent şi determinarea lui *n* al reziduului după extracţie (adică al amestecului binar al componentelor neextrase). Compoziţia amestecului ternar se găseşte uşor din aceste date cu ajutorul unei diagrame triunghiulare, care conţine curbe corespunzătoare aceloraşi indici de refracţie, în modul arătat schematic în fig. 51.

Precizia metodei de extracţie, la folosirea ei la sisteme de tip benzen-ciclohexan-alcool (propilic, izopropilic sau izobutilic) este de 0,2% absolute; analiza necesită în total 0,2—0,3 ml probă şi durează 5 minute.

4. Metode refractometrice de cercetare a produselor biologice, a combustibilului lichid şi a altor materiale industriale

Metodele refractometrice au găsit o întrebuinţare largă nu numai în multe ramuri ale industriei (chimice, petroliere, alimentare, farmaceutice şi altele), ci şi în laboratoarele biologice, clinice şi sanitaro-chimice.

În aceste laboratoare refractometrele se folosesc adeseori la analiza diferitelor soluţii binare şi ternare în modul arătat mai sus. O importanţă practică mai mare o are însă folosirea refractometriei la cercetarea *sistemelor complexe* cum sînt produsele biologice (uleiurile volatile, grăsimile, laptele, sîngele) şi multe materiale industriale (combustibilul lichid, uleiul lubrifiant, sticla, cauciucul).

Orice sistem complex cu compoziţie bine determinată se caracterizează prin valori corespunzătoare ale indicilor de refracţie şi ale dispersiei, care vor fi folosite la identificarea amestecurilor la fel ca la combinaţii individuale.

Identificarea amestecurilor complexe cu ajutorul datelor refractometrice se foloseşte adeseori la cercetarea grăsimilor şi uleiurilor volatile. Tabelele indicilor de refracţie ai grăsimilor şi uleiurilor volatile, de diferite proveniențe, sînt cuprinse în toate manualele amănunţite referitoare la analiza acestor substanţe.

Schimbarea compoziţiei unui amestec complex atrage după sine o variaţie mai mult sau mai puţin însemnată a indicelui lui de refracţie. Aceasta permite controlarea variaţiei compoziţiei celor mai diferite materiale în cursul prelucrărilor tehnologice (distilare, extracţie, hidrogenare etc).

O analiză cantitativă completă a unor amestecuri mai complexe decît cele ternare nu poate fi efectuată exclusiv prin metoda refractometrică. Totuşi, în majoritatea cazurilor se poate determina una sau două componente dintr-un amestec complex.

Se cunoaşte un număr foarte mare de metode de analiză refractometrică cantitativă a unor materiale importante din punct de vedere practic, cu o compoziţie complexă. În acest manual se vor descrie numai unele procedee generale folosite la analiza refractometrică a sistemelor complexe.

Analiza amestecurilor complexe, considerate ca binare. În multe sisteme complexe cu importanţă practică mare se poate considera ca variabilă independentă concentraţia unei singure componente. Se poate proceda astfel, de exemplu la cercetarea soluţiilor de amestecuri complexe (cu un raport constant al componentelor) în apă sau în alţi solvenţi. Un astfel de sistem complex este apa de mare: soluţia «de sare marină» este un amestec de săruri cu o compoziţie mai mult sau mai puţin determinată.

În astfel de cazuri se poate determina direct concentraţia uneia din componente şi conţinutul total al celorlalte prin metoda refractometrică, la fel ca la analiza soluţiilor binare. Astfel, se determină, de exemplu, în cadrul cercetărilor oceanografice «conţinutul de sare» al apei de mare [8].

Un procedeu similar se folosește la determinarea concentrației soluțiilor de uleiuri și grăsimi în solvenți organici.

O importanță foarte mare au metodele de acest tip folosite la cercetarea soluțiilor apoase de diferite substanțe zaharoase (semiprodusele și deșeurile industriei de zahăr, sucurile de fructe și a zemurilor de boabe [11], a gemului, marmeladei [13], a mierii). În acest caz, deseori este suficient să se caracterizeze convențional concentrația unor astfel de soluții în procente de zaharoză, citite direct pe scara refractometrelor-zaharimetre. Dacă trebuie cunoscut însă conținutul real de « substanță uscată», atunci corecțiile necesare (de obicei mici), pentru fiecare fel de produs analizat, pot fi stabilite prin determinarea directă prin uscare a reziduului uscat.

Se întîlnesc mai rar cazurile de analiză a unor amestecuri de două componente complexe. Ca exemple pot servi determinarea refractometrică a colofoniului în rășină fluidă, considerată ca o soluție de colofoniu în terebentină [29] și determinarea uleiului mineral în parafina nepurificată [53].

Indicii de refracție ai componentelor complexe pot varia în anumite limite și din această cauză analiza refractometrică a sistemelor de acest fel este mai puțin precisă. Pentru mărirea preciziei analizei este uneori necesară determinarea indicelui de refracție al componentelor, în mod experimental la fiecare serie de probe omogene.

Analiza amestecurilor complexe, considerate ca ternare. Unele produse importante ale industriei alimentare și farmaceutice sînt soluții de substanțe cu o compoziție complexă, în solvenți micști binari. Sisteme complexe similare în care numai concentrațiile a două componente sînt variabile independente pot fi considerate și analizate ca amestecuri ternare.

Ca exemplu se pot menționa produsele și semifabricatele industriei fermentative: sucurile alcoolice, berea, braga, esențele, vinurile, lichiorurile. Produsele enumerate pot fi considerate cu o aproximație suficientă ca amestecuri ternare de alcool, apă și «substanță uscată» (zahăr). Aceste componente se determină rapid prin metodele refractodensimetrice, prin măsurarea indicelui de refracție și a densității. Calculul se efectuează la fel ca la sistemele ternare tipice, grafic sau cu ajutorul unor sisteme de ecuații liniare [34—40]. Pentru analiza refractodensimetrică a semifabricatelor din industria alcoolului (a produselor de fermentație din materii diferite) există tabele de calcul similare [38].

Procedee de analiză analoge s-au propus pentru preparate farmaceutice (tincturi) care sînt extracte, în amestecuri de alcool-apă, a unor substanțe vegetale [1, 45].

La analiza țițeiului, benzinele se consideră deseori ca amestecuri ternare de hidrocarburi, aromatice, naftenice și parafinice. Conținutul

acestor clase de hidrocarburi poate fi stabilit direct prin măsurarea dispersiei cu ajutorul unor metode analoge cu procedeul dispersiometric menţionat mai sus, la analiza amestecurilor ternare.

Metode de analiză bazate pe simplificarea compoziţiei amestecurilor. Multe substanţe complexe naturale şi sintetice nu pot fi considerate nici măcar convenţional ca fiind amestecuri binare sau ternare. Pentru analiza refractometrică a unor astfel de substanţe se recurge la simplificarea compoziţiilor, îndepărtînd o parte din componente şi reducînd problema la determinarea compoziţiei unor amestecuri binare sau ternare.

Alegerea procedeului de separare depinde de natura substanţei de cercetat. Dacă numai 2—3 componente sînt volatile, ele se distilă şi se analizează distilatul ca un sistem binar sau ternar. În felul acesta se determină, de exemplu, conţinutul de alcool metilic şi etilic în preparate cosmetice. În mod asemănător se poate determina conţinutul de alcool în băuturile alcoolice, iar în reziduul de la distilare se poate determina concomitent conţinutul de substanţă uscată.

Procedee originale de simplificare a compoziţiei se folosesc la analiza unor produse biologice complexe cum sînt sîngele şi laptele. La acestea o parte a componentelor se precipită prin sinereză sau coagulare, iar apoi se analizează zerul şi serul, care într-o serie de cazuri pot fi considerate în mod convenţional ca sisteme binare sau ternare [21, 23, 41].

Metodele bazate pe extracţia cantitativă a unor componente şi determinarea cu ajutorul unor reactivi sau solvenţi selectivi adecvaţi sînt extrem de răspîndite. În acest caz se practică două variante de analiză: 1) se măsoară indicele de refracţie al amestecului de analizat înainte şi după îndepărtarea componentei care se determină şi 2) se măsoară indicele de refracţie al solventului folosit la extracţie, înainte şi după extracţie.

Prima variantă a metodei de extracţie poate fi folosită numai atunci cînd indicii de refracţie ai componentei care se extrage şi a reziduului neextras se deosebesc destul de mult. În acest caz nu prezintă nici o importanţă proprietăţile optice ale solventului de extracţie.

Prima variantă se foloseşte, de exemplu, la analiza pe clase a fracţiunilor uşoare de ţiţei, prin sulfonare. Din variaţia indicelui de refracţie la sulfonare se determină conţinutul de hidrocarburi aromatice, iar din n_D al reziduului nesulfonat se determină conţinutul de parafine şi naftene. Tabelele necesare pentru calcularea compoziţiei sînt cuprinse în manualele de analiza ţiţeiului [54—56].

A doua variantă a metodei de extracţie are unele avantaje şi este folosită mai des. Această variantă poate fi aplicată la oricare raporturi de indici de refracţie ai componenţilor amestecului de analizat şi permite

analizarea soluţiilor diluate prin mărirea raportului cantităţii amestecului de analizat faţă de cantitatea de solvent.

A doua variantă de extracţie găseşte o întrebuinţare deosebit de largă la determinarea uleiurilor şi a grăsimilor în materia primă şi în produsele industriei alimentare [15—19, 22]. Prin extracţia cu solvenţi organici, din proba de material de analizat (seminţe, turtă, produse alimentare) exact cîntărită se îndepărtează grăsimile şi se determină conţinutul lor în extract, din indicele de refracţie. Extracţia uleiurilor poate fi efectuată prin simpla triturare a probei de material cu un solvent nevolatil (cu bromnaftalina, cu clornaftalina).

În principiu, procedee analoge au fost propuse pentru determinarea bazelor azotoase şi a fenolilor în fracţiunile de gudroane de huilă şi de şist [49—52]. Bazele azotoase se extrag cu acid sulfuric 15—30%, iar fenolii cu o soluţie apoasă de alcalii 15%.

O bună ilustrare a celei de-a doua variante a metodei de extracţie o constituie procedeele de determinare a umidităţii seminţelor, turtelor, uleiurilor vegetale şi a terebentinei bazate pe extracţia apei cu glicerină şi măsurarea indicelui de refracţie al soluţiei diluate de glicerină obţinute [30—33].

Pentru a asigura selectivitatea şi extracţia totală, proba se supune uneori la o prelucrare suplimentară: salifierea, coagularea şi altele. Astfel, de exemplu, procedeul propus recent pentru determinarea alcoolului în preparate alcoolice (tincturi) şi băuturi [46] constă în extracţia alcoolului cu benzen şi salifierea concomitentă cu carbonat de potasiu. La nevoie, extracţia cu benzen a altor componente solubile în el se preîntîmpină prin adăugarea unor reactivi corespunzători (alcalii, acetat de plumb şi altele).

Metode refractometrice speciale de analiză a fracţiunilor de ţiţei. La analiza unor amestecuri complexe de hidrocarburi, unde metodele pur chimice au o întrebuinţare limitată, metodele fizice şi în special cele refractometrice au o importanţă deosebită. În afară de metodele generale de analiză refractometrică menţionate mai sus, pentru fracţiunile de ţiţei s-au elaborat o serie de metode speciale care nu au deocamdată o analogie în refractometria altor materiale.

Dintre aceste metode fac parte *metodele dispersiometrice* [57], care implică măsurarea dispersiei refracţiei. Toate hidrocarburile parafinice şi naftenice se caracterizează prin valori foarte apropiate ale dispersiei specifice sau a celei relative. Pe de altă parte, hidrocarburile nesaturate şi cele aromatice se deosebesc foarte mult de cele saturate în ceea ce priveşte mărimea dispersiei; valorile dispersiei lor variază în funcţie de greutatea moleculară, numărul şi aşezarea relativă a legăturilor multiple şi a ciclurilor aromatice. Din cauza acestor proprietăţi ale

dispersiei, măsurarea ei este deosebit de utilă la separarea cromatografică a amestecurilor complexe de hidrocarburi şi identificarea produselor separate; totodată la hidrogenarea fracţiunilor de ţiţei ele servesc la controlul gradului de hidrogenare.

La fracţiunile de benzină, măsurarea dispersiei permite determinarea directă a conţinutului de hidrocarburi aromatice. În acest scop este deosebit de corespunzătoare *metoda dispersiei relative* [58].

Mărimea dispersiei relative (I, 48) a amestecurilor complexe de hidrocarburi este legată de conţinutul de hidrocarburi aromatice (P % de masă) prin ecuaţia:

$$P = K_{FC} (\omega_{FC} - 0{,}015\ i - 17{,}55), \qquad \text{(VI, 6)}$$

în care i este indicele de iod al amestecului, iar K_{FC} este o mărime caracteristică pentru fiecare hidrocarbură aromatică:

$$K_{FC} = \frac{100}{(\omega_{FC})_{\text{aromatic}} - 17{,}55}.$$

Se ţine seama uşor de abaterile mici de la ecuaţia liniară (VI, 6), care se constată la amestecurile care conţin benzen şi toluen, prin introducerea unor corecţii empirice care nu depăşesc 0,8 — 1,2%. Astfel, conţinutul de hidrocarburi aromatice în amestecurile de tipul fracţiunilor de benzină poate fi determinat cu o precizie de ordinul 0,5% (absolute) prin măsurarea a doi indici de refracţie n_F şi n_C şi a cifrei de iod (sau de brom). La metoda dispersiei relative este nevoie de cantităţi mici de probă de analizat (mai puţin de 0,5—1 ml), iar în privinţa rapidităţii şi a uşurinţei efectuării analizei ea depăşeşte toate celelalte metode de determinare a hidrocarburilor aromatice.

Îmbinînd măsurarea dispersiei şi a altor proprietăţi fizice (de exemplu, a punctului de anilină) se poate efectua o analiză completă «pe clase» a fracţiunilor de benzine, considerîndu-le ca amestecuri ternare de hidrocarburi aromatice, naftenice şi parafinice.

În fracţiunile superioare (uleioase) de ţiţei, o analiză similară în ceea ce priveşte conţinutul total de hidrocarburi din cele trei clase arătate nu întîmpină dificultăţi de realizare din punct de vedere tehnic, dar devine practic inutilă. O caracteristică mai importantă, şi în acelaşi timp mai accesibilă a fracţiunilor uleioase este analiza «pe cicluri», «pe tipuri» sau «structurală». Prin aceşti termeni se înţelege determinarea numărului mediu de cicluri naftenice şi aromatice în hidrocarburile superioare, care compun fracţiunile uleioase sau distribuţia medie a carbonului în structuri ciclice şi catene parafinice. O astfel de caracteristică a fracţiunilor uleioase se poate obţine din datele determinării directe a

8*

conţinutului de carbon şi hidrogen înainte şi după hidrogenarea cantitativă, făcînd anumite ipoteze referitoare la tipul structurilor ciclice prezente (dacă ciclurile sînt condensate sau nu, care este mărimea ciclurilor naftenice). Această metodă directă este însă laborioasă şi neadecvată pentru determinări în serie. Analiza elementară şi hidrogenarea în «analiza pe cicluri» se substituie, de obicei, prin determinarea a 3—4 proprietăţi fizice (a indicelui de refracţie, a densităţii, a greutăţii moleculare, a punctului de anilină etc.) şi prin folosirea unor relaţii empirice între compoziţia şi proprietăţile hidrocarburilor.

Variante mai vechi ale analizei pe cicluri (Flugter-Waterman van-Westen, Landerst) se bazau pe relaţia liniară dintre refracţia specifică Lorentz-Lorenz şi conţinutul de hidrogen în amestecurile de hidrocarburi [1]) saturate, precum şi pe formulele empirice şi graficele pentru determinarea ciclurilor aromatice dintr-un ansamblu de proprietăţi: refracţia specifică, greutatea moleculară şi punctul de anilină (sau densitatea).

Metodele moderne (mai simple) de analiză pe cicluri nu necesită calculul refracţiilor specifice şi se bazează pe ecuaţii liniare care leagă direct distribuţia carbonului în structurile ciclice cu indicele de refracţie (*n*), cu densitatea (*d*), cu greutatea moleculară (*M*) sau cu alte proprietăţi fizice. Aceste ecuaţii sînt aproximative, pur empirice şi aplicabile la amestecuri de hidrocarburi de un anumit tip (la fracţiunile uleioase ale ţiţeiului cu un număr mediu de cicluri, pe moleculă, de maximum patru, dintre care maximum două cicluri aromatice). În «metoda numită *n-d-M*» ecuaţiile folosite la calcul sînt de forma generală:

$$\%C = \alpha n + \beta d + \gamma \cdot \frac{1}{M} + \varepsilon, \qquad \text{(VI, 7)}$$

în care $\%C$ este numărul mediu de atomi de carbon care intră în compoziţia unui anumit fel de structură ciclică (aromatică, naftenică sau medie) la 100 de atomi de carbon din probă, iar α, β, γ şi ε sînt constante empirice.

În «metoda *n-d-A*» a lui Robert [64] în locul greutăţii moleculare se determină punctul de anilină (*A*), iar ecuaţiile folosite în calcule sînt analoge (VI, 7), deosebindu-se prin valorile coeficienţilor şi prin substituirea lui $\frac{1}{M}$ prin *A*. În varianta recent publicată a lui Boelhouwer şi Waterman [63], măsurarea greutăţii moleculare este înlocuită cu determinarea viscozităţii cinematice.

O argumentare amănunţită alături de o caracterizare a preciziei şi aprecierea comparativă a acestor metode importante de analiză

[1]) Această relaţie derivă direct din aditivitatea refracţiei moleculare a combinaţiilor organice (v. paragraful următor).

a uleiurilor minerale se pot găsi în articolele originale indicate în lista bibliografică şi în monografia lui Van-Ness şi Van-Westen [60] consacrată în special acestei probleme.

Dintre celelalte metode refractometrice de analiză a fracţiunilor de ţiţei se menţionează aici metodele de analiză pe clase şi clasificarea hidrocarburilor, bazate pe folosirea «interceptului refractometric» $r_i = n_D^{20} - \frac{d_4^{20}}{2}$. Pentru hidrocarburile din aceeaşi serie omologă, valorile acestei funcţii sînt foarte apropiate şi pot servi ca indiciu de clasificare pentru introducerea hidrocarburii cercetate la o anumită serie omologă [1]). Astfel, de exemplu, r_i al parafinelor cu o temperatură de fierbere pînă la 200°C este în medie 1,046, al naftenelor este 1,040, al monoolefinelor este 1,052, al hidrocarburilor aromatice 1,063 etc. (Wurtz şi World, 1936).

5. Folosirea refractometriei la studiul naturii soluţiilor

S-au făcut încercări de stabilire a legăturii dintre forma curbelor indicilor de refracţie şi procesele care au loc la formarea soluţiilor, încă în secolul al XIX-lea (Saint-Claire-Deville, Ferriş, Verschaffeld). Studiul sistematic al acestei probleme şi elaborarea unei metode refractometrice de analiză fizico-chimică au fost întreprinse însă relativ recent, în special într-o serie de lucrări efectuate pe linia de cercetare cunoscută a Acad. N. S. Curnacov şi a şcolii sale [67, 68].

A. Glazunov [69], V. I. Anosov [70], N. A. Puşin [71] şi colaboratorii săi au adunat şi prelucrat un bogat material experimental referitor la refractometria sistemelor lichide binare şi au creat clasificarea tipurilor de diagrame indice de refracţie-compoziţie, în funcţie de comportarea componentelor în soluţii. Clasificarea propusă a fost pur empirică şi perfect analogă cu clasificările diagramelor unei serii de alte proprietăţi (viscozitate, conductivitate electrică etc.) Compoziţia unui sistem se exprima în fracţii molare şi în ipoteza iniţială pentru sistemele ideale se admitea activitatea indicilor de refracţie în funcţie de fracţiile molare. Se considera că abaterile de la activitate sînt consecinţe ale proceselor chimice care au loc la dizolvare. Astfel abaterile pozitive ale indicilor de refracţie de la aditivitate (adică concavitatea curbelor indicilor de refracţie îndreptate către axa compoziţiilor) se considerau ca un indiciu pentru formarea unor combinaţii între componente. Efectul contrar, adică valorile negative ale abaterilor de la aditivitate, se atribuia influenţei disociaţiei componentelor asociate.

---

[1]) Dacă greutatea moleculară a hidrocarburii nu este prea mare.

Scanned with OKEN Scanner

Curbele indicilor de refracţie cu un punct singular (cu discontinuitate) au fost separate într-o clasă specială care includea sisteme în care se formează combinaţii nedisociate ale componentelor soluţiei (sisteme «raţionale»). Curbele singulare se întîlnesc relativ rar la cercetarea unor sisteme lichide binare, dar prezintă un mare interes teoretic, deoarece poziţia punctelor singulare corespunde exact compoziţiei combinaţiilor dintre componente.

Practic, la concluzii referitoare la compoziţia combinaţiilor presupuse în sistem, se ajungea de obicei şi pe baza aspectului curbelor nesingulare: după poziţia maximului abaterii de la aditivitate sau a maximului indicelui de refracţie. Aceste concluzii se sprijineau pe ipoteza că singura cauză a abaterilor de la aditivitate observate este interacţiunea chimică a componentelor, iar mărimea acestor abateri este proporţională cu concentraţia combinaţiei formate în sistem.

Trebuie subliniat că în lucrările efectuate în această direcţie nu s-a acordat atenţia cuvenită fundamentării riguroase a ipotezelor iniţiale şi în special formularea regulii aditivităţii indicilor de refracţie n-a fost riguroasă, ci arbitrară. În timp ce în majoritatea lucrărilor s-a admis ipoteza menţionată mai sus a aditivităţii lui n în funcţie de fracţiile molare, într-o serie de lucrări se admitea aditivitatea lui n în funcţie de fracţiile de masă ale componentelor.

Numeroasele cazuri de neconcordanţă a formei izotermelor indicilor de refracţie cu concepţia de mai sus, referitoare la interacţiunea dintre componente, s-au încercat să se explice prin complexitatea naturii soluţiilor şi prin suprapunerea efectelor opuse de formare a combinaţiilor şi de descompunere a moleculelor asociate ale componentelor.

Cîteva serii de lucrări analoge au fost efectuate cu sisteme ternare, respectiv cu soluţii mixte de electroliţi [72—74]. Aceste cercetări au avut ca scop studierea formării de complecşi în soluţiile de săruri, iar abaterile observate ale indicilor de refracţie de la aditivitate (în cazul enunţării ei, în esenţă, arbitrare) se considerau ca o dovadă a formării combinaţiilor de ordin superior.

În ultimii ani s-a dovedit însă nejusteţea principială a concepţiilor iniţiale ale lucrărilor menţionate referitoare la metoda refractometrică de analiză fizico-chimică şi necesitatea reexaminării acestor lucrări, cu introducerea teoriei refracţiilor specifice. S-a arătat [75] că curbura izotermelor lui n, la exprimarea compoziţiei în fracţii molare (N) sau de masă (P), nu trebuie atribuită numai unor interacţiuni chimice sau disociaţiei componentelor, deoarece forma acestor curbe este legată de relaţia numerică dintre volumele molare şi densităţile componentelor. Ipoteza aditivităţii mărimilor $n(N)$ şi $n(P)$ în sisteme ideale este principial eronată şi contrazice regulilor aditivităţii refracţiilor specifice şi mole-

culare (I, 30) și (I, 43). Aceasta pune la îndoială concluziile lucrărilor bazate pe interpretarea abaterilor de la aditivitatea $\Delta n(N)$ și $\Delta n(P)$.

Mult mai corectă, fără a fi însă pe deplin riguroasă este ipoteza că în sisteme ideale indicii de refracție sînt aditivi ca funcții de volum (V) ale componentelor.

La un astfel de procedeu de exprimare a compoziției, abaterile indicilor de refracție de la aditivitate, Δn, sînt legate de abaterile de la aditivitate a refracției specifice a lui Gladstone-Dale (I, 9) și de variația de volum la dizolvare prin relația:

$$\Delta n = d\Delta r + r\Delta d. \qquad \text{(VI, 8)}$$

În această relație d este densitatea amestecului, Δd reprezintă abaterile de la aditivitate a densității ca funcții de fracțiile de volum, r este refracția specifică Gladstone-Dale, iar Δr reprezintă abaterile lui r de la aditivitate, la exprimarea compoziției în fracții de masă.

Din această relație se vede că între abaterile indicilor de refracție de la aditivitate și procesele care au loc la formarea soluțiilor nu există o relație atît de simplă și univocă cum se admitea în lucrările menționate mai sus. Abaterile Δr și Δd nu sînt provocate numai de procesele chimice care au loc la dizolvare.

Variația de volum (și, în consecință, Δd) se poate datora, de exemplu, inegalității presiunilor interne și a coeficienților de compresibilitate a componentelor, precum și efectului pur geometric de îngrămădire a particulelor de formă și mărime diferită. Pe de altă parte mărimea Δr nu este legată nicidecum în mod univoc de caracterul interacțiunei dintre componente. Formarea unor combinații în soluție poate provoca atît abateri Δr pozitive cît și negative; de aceea semnul unor abateri mici de la aditivitate a lui n, nu poate constitui un temei pentru a trage concluzii referitoare la disocierea componentelor asociate sau formarea de combinații.

Studierea amănunțită a relației (VI, 8) permite determinarea condițiilor de apariție pe curbele indicelui de refracție a « punctelor remarcabile » a extremelor și a punctelor de inflexiune, considerate pînă în prezent în analiza fizico-chimică drept criterii pentru interacțiunea chimică a componentelor. Se constată că prezența extremelor și a punctelor de inflexiune pe izotermele lui n sînt de așteptat și în sistemele ale căror componente nu formează combinații chimice cu o compoziție definită. Este deosebit de important faptul că poziția acestor « puncte remarcabile » și însăși existența lor depinde de alegerea lungimilor de undă la care se măsoară indicii de refracție, adică de un factor care nu are nici o legătură cu caracterul interacțiunei dintre componente.

Studierea și prelucrarea materialului experimental bogat din literatură referitor la refracția sistemelor binare lichide permite clasificarea izotermelor $n(V)$ în felul următor:

Clasa I cuprinde izotermele cu o curbură mică: $\Delta n(V)$ sînt pozitive sau negative, dar maximum de 0,0075—0,0080;

Clasa II cuprinde izotermele cu o convexitate marcată îndreptată spre axa compoziției ($\Delta n(V) > 0{,}008$);

Clasa III cuprinde izotermele cu un punct singular (de discontinuitate) proprii sistemelor în care se formează combinații nedisociate.

La majoritatea sistemelor binare lichide, izotermele $n(V)$ sînt de tipul I. Dintre acestea fac parte toate sistemele normale și sistemele cu componente asociate precum și o serie de sisteme în care are loc o interacțiune chimică între componente, care nu se manifestă clar pe curbele $n(V)$. Una din cauzele oglindirii insuficiente a interacției chimice pe curbele $n(V)$ poate fi semnul opus și slăbirea reciprocă a efectelor Δr și Δd conform (VI, 8).

Din clasa II fac parte sisteme în care are loc o reacție chimică puternică și formarea unor combinații parțial disociate, din componente.

Concluzii referitoare la existența unei interacțiuni chimice între componente pot fi trase numai în cazul cînd curba $n(V)$ face parte din clasa II sau III. La curbele din clasa I, care sînt cel mai frecvent întîlnite, nu pot fi trase concluzii precise referitoare la comportarea componentelor.

Cele spuse mai sus arată că refractometria face parte dintre metodele de analiză fizico-chimică puțin sensibile, care permit punerea în evidență numai a unor interacțiuni chimice relativ intense dintre componente.

Un număr mare de lucrări au fost consacrate încercărilor de a folosi refractometria la determinarea gradului de disociație a electroliților tari în soluții apoase.

Fajans și colaboratorii săi [76] în lucrările numeroase efectuate extrem de minuțios, au identificat anomalia refracției moleculare a electroliților tari.

Cercetările sistematice, efectuate la mai mult decît 40 de electroliți în soluții apoase, au arătat prezența unor abateri mici ale refracției moleculare Lorentz-Lorenz de la regula aditivității (I, 43). S-a dovedit că refracția moleculară a sărurilor dizolvate variază în intervalul concentrațiilor de la 1 N pînă la 5—12 N aproximativ liniar crescînd sau scăzînd o dată cu diluarea, iar în soluții diluate (0,01 — 1 N) are o alură mai complexă, trecînd într-o serie de cazuri printr-un maxim. Atribuind efectele observate exclusiv variației polarizabilității ionilor, în urma deformării lor reciproce și luînd în considerare acțiunea deformantă a ionilor exercitată asupra moleculelor de apă, Fajans a dat o explicație calitativă a abaterilor de la aditivitate observate la refracția

moleculară. Fajans a arătat că, în acest caz, considerarea exclusiv a deformaţiilor ionilor la distanţă este insuficientă pentru explicarea curbelor de variaţie a refracţiei cu diluţia şi că trebuie admise deformaţii reciproce, puternice, ale ionilor cu sarcini opuse *care nu sînt separaţi prin molecule de apă*. Prin urmare, Fajans a considerat necesar să se admită existenţa chiar în soluţii diluate de electroliţi tari, a unor perechi de ioni nedisociaţi, al căror număr creşte o dată cu concentraţia şi a folosit datele refractometrice pentru combaterea teoriei disociaţiei complete a electroliţilor tari [76, 77].

Concluziile lui Fajans au fost examinate de către A. I. Brodschi [78, 79], care a arătat încă în anul 1932 caracterul lor discutabil şi necesitatea de interpretare mai atentă a curbelor de refracţie. A. I. Brodschi şi colaboratorii săi [80, 81] au studiat în mod experimental această problemă timp de cîţiva ani şi au ajuns la concluzia că alura curbelor de refracţie poate fi interpretată în lumina acţiunii forţelor interionice ale lui Debye fără a recurge la ipoteza formării moleculelor nedisociate.

Discuţia dintre Brodschi şi Fajans [82] nu a dus la o unitate de vederi şi ambele părţi au rămas la părerile lor.

În anul 1946 punctul de vedere al lui Fajans a fost supus unei critici severe de pe poziţii cu totul diferite. Böttcher [83] a atras atenţia asupra netemeiniciei atribuirii abaterilor mici de la aditivitate ale refracţiei moleculare numai interacţiunei ionilor, deoarece formula Lorentz-Lorenz nu poate fi considerată ca riguros aplicabilă la lichide şi nu este de aşteptat o respectare riguroasă a regulii aditivităţii în soluţii. Aplicarea formulei de refracţie a lui Böttcher (I, 35) la soluţii, a arătat că anomalia observată de Fajans la refracţia moleculară a sărurilor dizolvate (trecerea printr-un maxim, creşterea sau scăderea odată cu concentraţia) se datoreşte aplicabilităţii limitate a formulei Lorentz-Lorenz. În consecinţă proprietăţile refractometrice ale soluţiilor de electroliţi tari nu sînt în contradicţie cu teoria disociaţiei lor complete.

În lumina lucrărilor lui Böttcher această problemă poate fi considerată ca fiind pe deplin rezolvată.

6. Folosirea refracţiei şi a dispersiei moleculare pentru stabilirea structurii combinaţiilor organice [84—88]

Refractometria este una din cele mai vechi şi mai folosite metode fizice de determinare a structurii combinaţiilor organice. Înainte de dezvoltarea spectroscopiei moleculare, refractometria a fost o metodă optică de bază în cercetările de chimie organică; ea a fost puternic dezvoltată la sfîrşitul secolului al XIX-lea şi începutul secolului al XX-lea. Problema relaţiei dintre puterea refringentă a combinaţiilor

chimice şi compoziţia şi structura lor, a format obiectul a sute de lucrări şi acest domeniu a primit chiar denumirea de « Spectrochimie » [1]).

Dintre lucrările apărute între anii 1860—1900 trebuie menţionate, în special, cercetările vaste referitoare la studiul refractometric al compoziţiei şi structurii combinaţiilor chimice ale lui Landolt, Brüll, Gladstone şi ale prof. I. I. Kanonicov de la Universitatea din Kazan. La începutul acestui secol Auwers şi Eisenlohr au lucrat mai mult în acest domeniu, iar datele lor îşi mai păstrează importanţa fiind folosite pe larg. Dintre diferitele constante refractometrice se foloseau deosebit de des în aceste lucrări refracţia şi dispersia moleculară ca mărimi practic independente de temperatură, presiune, starea de agregare şi care caracterizează proprietăţile moleculelor.

În prezent chimiştii organicieni folosesc formula refracţiei moleculare a lui Lorentz-Lorenz (I, 40) şi la ea se referă toate datele prezentate în literatura noastră. Trebuie avut în vedere că regularităţi şi relaţii cu totul identice se observă şi la folosirea formulelor de refracţie ale lui Newton-Laplace, Gladstone-Dale sau Ejkman (v. cap. I).

Aditivitatea refracţiei moleculare. În anul 1856, imediat după stabilirea noţiunii de serie omoloagă, Berthelot a arătat că între refracţiile moleculare ale termenilor vecini dintr-o serie omoloagă există o relaţie simplă:

$$R_{n+1} - R_n = \text{const} = R_{CH_2} . \qquad \text{(VI, 9)}$$

Caracterul constant al creşterii refracţiei moleculare la variaţia compoziţiei cu o grupă CH_2 (diferenţă omoloagă) a fost demonstrată pe exemplul cîtorva acizi, esteri şi alcooli saturaţi pentru formula lui Newton-Laplace (I, 8). Datele lui Berthelot au constituit prima indicaţie asupra caracterului aditiv al refracţiei moleculare a combinaţiilor organice. Conform (VI, 9), refracţia moleculară a termenului de ordinul n dintr-o serie omoloagă poate fi considerată ca suma refracţiilor moleculare a primului termen (R_1) şi a $n-1$ grupe CH_2:

$$R_n = R_1 + (n-1)\, R_{CH_2} \qquad \text{(VI, 10)}$$

(n este numărul de ordine al termenului din seria omoloagă).

După cîţiva ani, Schrauf a confirmat datele lui Berthelot printr-un număr mare de exemple şi a arătat identitatea refracţiilor moleculare într-o serie de combinaţii izomere. Aceasta ducea la concluzia că refracţia moleculară depinde, cel puţin pentru unele grupe de combinaţii, numai

[1]) În prezent acest termen a ieşit din uz.

de natura şi numărul atomilor din moleculă şi că poate fi calculată prin însumarea unor constante caracteristice pentru un element dat şi anume a *refracţiilor atomice*:

$$R_{C_nH_mO_pX_q} = nR_C + mR_H + pR_O + qR_X, \qquad \text{(VI, 11)}$$

în care $R_{C_nH_mO_pX_q}$ este refracţia moleculară a combinaţiei cu compoziţia $C_nH_mO_pX_q$; R_C, R_H etc. sînt refracţiile atomice ale carbonului, hidrogenului şi al altor elemente.

La concluzii absolut identice au ajuns, pentru refracţia moleculară, Gladstone-Dale (I, 9). În anul 1864 au fost făcute primele calcule ale refracţiei atomice cu această formulă, schema calculelor fiind următoarea. La început s-a calculat refracţia atomică a oxigenului R_O, pornind de la refracţia moleculară a acizilor monocarboxilici saturaţi $C_nH_{2n}O_2$ şi de la valoarea R_{CH_2} din (VI, 9):

$$R_O = \frac{1}{2}\left(R_{C_nH_{2n}O_2} - nR_{CH_2}\right)$$

Apoi, din datele pentru monoalcoolii saturaţi $C_nH_{2n+2}O$, s-a calculat refracţia atomică a hidrogenului [1]):

$$R_H = \frac{1}{2}\left(R_{C_nH_{2n+2}O} - R_O - nR_{CH_2}\right)$$

Refracţia atomică a carbonului s-a găsit ca diferenţa:

$$R_{CH_2} - 2R_H = R_C.$$

Printr-un procedeu analog au fost calculate refracţiile atomice ale unei serii de alte elemente. O astfel de schemă aditivă simplă a corespuns, în general, majorităţii datelor experimentale nu prea precise, existente pe atunci într-un număr relativ redus.

Dintre combinaţiile a căror refracţie moleculară se deosebea de suma refracţiilor atomice, cele mai simple au fost hidrocarburile etilenice şi derivaţii lor. Această clasă de combinaţii a putut fi inclusă în schema aditivă atribuind fiecărei duble legături C = C o constantă deosebită: *incrementul de refracţie moleculară* a dublei legături (Brüll, 1880). Adăugînd incrementul dublei legături la suma refracţiilor atomice se

---

[1]) Valorile actuale ale refracţiilor atomice se calculează pe o cale analogă, dar ordinea calculului este întrucîtva diferită. Refracţia hidrogenului se calculează din datele pentru hidrocarburile parafinice, iar refracţia oxigenului se calculează din datele pentru clasele de combinaţii oxigenate saturate corespunzătoare, luîndu-se în considerare refracţiile atomice ale carbonului şi hidrogenului etc.

Scanned with OKEN Scanner

obţine o bună concordanţă cu valorile experimentale ale refracţiei moleculare a combinaţiilor etilenice.

Pentru combinaţii acetilenice s-a stabilit un increment analog pentru legătura C ≡ C.

Stabilirea influenţei naturii legăturilor asupra refracţiei moleculare a avut o importanţă deosebit de mare, deoarece a indicat posibilitatea folosirii refracţiei moleculare pentru determinarea structurii substanţelor organice. Prin măsurarea precisă a refracţiei unui număr mare de combinaţii, s-a arătat că mărimea refracţiei moleculare nu este influenţată numai de caracterul legăturilor carbon-carbon, ci şi de caracterul legăturilor altor elemente. S-a dovedit că valorile refracţiei atomice a oxigenului în alcooli, eteri şi cetone sau aldehide sînt oarecum diferite. Deosebiri similare au fost constatate între refracţiile atomice ale azotului în aminele primare, secundare şi terţiare precum şi în alte combinaţii ale azotului (v. tabelele XV şi XVII).

În afară de natura atomilor care participă la legătură şi de « multiplicitatea » legăturii (simplă, dublă, triplă), s-a dovedit influenţa ciclurilor « cu tensiune » (tri- şi tetrametilenice) asupra refracţiei moleculare şi au fost introduse incremente speciale pentru ciclurile cu trei atomi de carbon (Brüll şi Ciugaev) iar apoi şi pentru ciclurile cu patru atomi de carbon (Wallach).

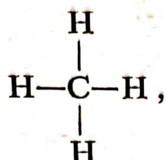
În grupele funcţionale complexe cu elemente polivalente ($-NO_2$, $-NO_3$, $-SO_3$ etc.) este imposibil să se determine absolut riguros refracţiile atomice după schema aditivă fără ipoteze convenţionale. De aceea, alături de refracţiile atomice şi incremente au început să fie folosite *refracţiile grupelor de atomi a radicalilor* (v. tabelele XVI şi XVII).

Schema de calcul aditivă folosită în prezent în raport cu refracţiile atomice, şi-a păstrat urmele dezvoltării sale istorice şi tabelele moderne ale constantelor aditive s-au dovedit a fi lipsite de ordine şi consecvenţă. În aceste tabele se ţine seama de influenţa structurii asupra refracţiei prin trei procedee diferite: 1) prin incremente constitutive speciale, 2) prin valorile diferite ale refracţiilor atomice ale unui element dat în combinaţii de tip diferit şi 3) prin refracţiile speciale ale grupelor de atomi.

La începutul anilor 1920 s-a lămurit că valorile refracţiei moleculare sînt determinate în special de numărul şi proprietăţile electronilor exteriori (de valenţă), care participă la formarea legăturilor chimice. Pe de altă parte, întreaga experienţă acumulată la studierea variaţiei refracţiei moleculare cu structura moleculelor, indica rolul hotărîtor al naturii legăturilor interatomice. În legătură cu aceasta Steiger (1921), iar apoi Fajans şi Knorr (1926) au propus modificarea schemei aditive urmînd ca refracţia moleculară să fie considerată ca suma *refracţiilor de legătură*.

Între refracţiile atomice, incrementele şi refracţiile de legătură există relaţii simple, pur algebrice, care pot fi stabilite uşor pornind de la formulele structurale [1]).

Conform schemelor aditive examinate, refracţia moleculară a metanului



este egală cu suma refracţiilor atomice $R_C + 4R_H$ sau suma a patru refracţii de legătură C—H, adică:

$$R_{CH_4} = R_C + 4R_H = 4R_{C-H}.$$

De aici rezultă că:

$$R_{C-H} = R_H + \frac{1}{4} R_C. \qquad \text{(VI, 12)}$$

Adăugarea unei grupări CH_2 determină o mărire a refracţiei moleculare cu R_{CH_2} şi o mărire concomitentă a numărului legăturilor cu o legătură C—C şi două C—H. În consecinţă:

$$R_{CH_2} = R_C + 2R_H = R_{C-C} + 2R_{C-H}.$$

Substituind valoarea R_{C-H} din (VI, 12), în această ecuaţie, se obţine:

$$R_{C-C} = \frac{1}{2} R_C. \qquad \text{(VI, 13)}$$

Examinînd R a hidrocarburilor etilenice şi acetilenice se pot deduce relaţiile dintre refracţiile dublei şi triplei legături carbon-carbon şi ale incrementelor corespunzătoare ale sistemului de refracţii atomice:

$$R_{C=C} = R_C + |^{=} \qquad \text{(VI, 14)}$$

şi

$$R_{C\equiv C} = 1\frac{1}{2} R_C + |^{\equiv}, \qquad \text{(VI, 15)}$$

în care $|^{=}$ şi $|^{\equiv}$ reprezintă incrementele dublei şi respectiv triplei legături.

Procedeul de calcul cu refracţiile de legătură este incontestabil mai consecvent şi redă mai simplu şi mai precis relaţia dintre schema

---

[1]) Relaţia generală dintre constantele atomice şi de legătură pentru orice proprietăţi aditive (printre care şi pentru refracţia moleculară, a fost indicată pentru prima oară de către A.I. Baçinschi în lucrarea sa referitoare la volumele moleculare (Изв. Росс. Акад. наук № 1, 11, 1918).

Scanned with OKEN Scanner

aditivă și formulele structurale moderne. Totuși, în forma expusă, sistemul de refracții de legătură nu dă nimic principial nou în ce privește limitele de aplicabilitate a schemei aditive și luarea în considerare a influenței reciproce a atomilor, impusă de teoria structurii.

Dacă la sistemul de refracții atomice există un caracter arbitrar în alegerea procedeului prin care se ține seama de influențele structurale și în atribuirea lor uneia din atomii legați, refracția de legătură conține de asemenea un element convențional și include efectul electronilor neparticipanți la legături. De exemplu, valorile refracției de legătură C—Hal sînt condiționate nu numai de perechea de electroni, care formează această legătură, ci și de ceilalți electroni exteriori ai halogenilor.

Pentru determinarea structurii combinațiilor organice, nici sistemul refracțiilor de legătură nu are avantaje hotărîtoare. În unele privințe el este chiar mai puțin adecvat decît sistemul vechi, mai puțin consecvent, de refracții atomice sau de grupe și ale incrementelor. Din această cauză, în chimia organică se folosesc și refracția de legătură și refracțiile atomice.

Abaterile refracției moleculare de la schema clasică a aditivității. La stabilirea incrementelor speciale ale dublei și triplei legături s-a observat că nu toate combinațiile saturate se încadrează în schema aditivă arătată mai sus. Deosebiri extrem de mari între valorile reale și cele aditive ale lui R s-au observat la unele substanțe cu două sau mai multe legături *multiple* C = C, C ≡ C, C = O etc.

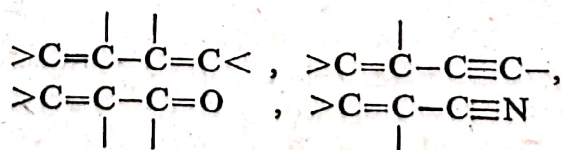
Diferența dintre valorile experimentale și cele calculate conform schemei aditive se numește *exaltația refracției moleculare* și se notează prin simbolul EM:

$$EM = R_{\text{exper.}} - R_{\text{ad}}. \qquad \text{(VI, 16)}$$

Mărimea exaltației depinde de lungimea de undă a luminii care din acest motiv trebuie indicată printr-un indice inferior ca la indicele de refracție (de exemplu, EM_D, EM_C etc.).

În majoritatea cazurilor mărimile EM sînt pozitive, dar uneori ele sînt și negative: acest fenomen se numește *depresiunea* refracției moleculare.

Cercetarea combinațiilor nesaturate a arătat că *exaltații deosebit de mari se observă în prezența unor sisteme de legături multiple conjugate*, adică a structurilor de tipul:

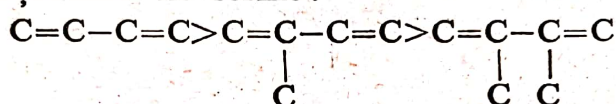


etc.

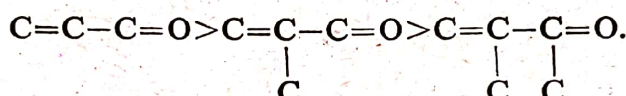
Exaltații însemnate se observă de asemenea, dacă legăturile multiple se găsesc în poziție conjugată față de ciclurile benzenice ca, de exemplu, în stiren, fenil-acetilenă și derivații lor.

O exaltație a refracției moleculare se constată și la combinații aromatice cu cîteva cicluri benzenice legate direct sau condensate (seriile difenilului, naftalinei, antracenului etc).

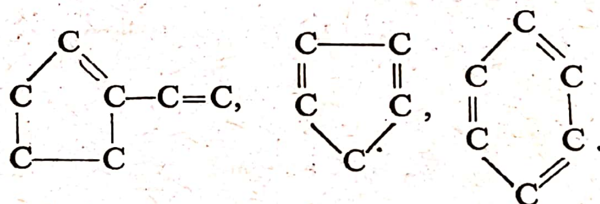
Refracția moleculară a combinațiilor cu legături multiple conjugate depășește deseori, cu cîteva procente, refracția moleculară calculată după schema aditivă. În acest caz, este extrem de important faptul că exaltațiile variază puternic în funcție de structura scheletului de atomi de carbon, în care se găsesc legături multiple. Ramificarea scheletului la atomii centrali ai unui sistem conjugat provoacă micșorarea exaltației în comparație cu izomerii structurali normali. Astfel, valorile exaltației se micșorează în seriile:



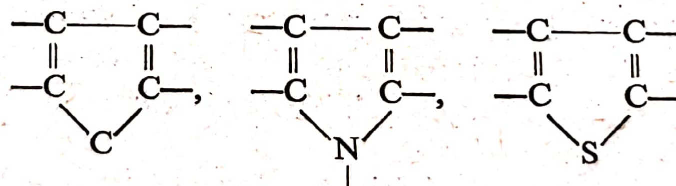
și



O scădere puternică a exaltației se observă de asemenea cînd una sau ambele duble legături conjugate se găsesc într-un ciclu cu cinci sau șase atomi de carbon:



Sistemele eterociclice conjugate, ca ciclul furanic, pirolic și tiofenic:



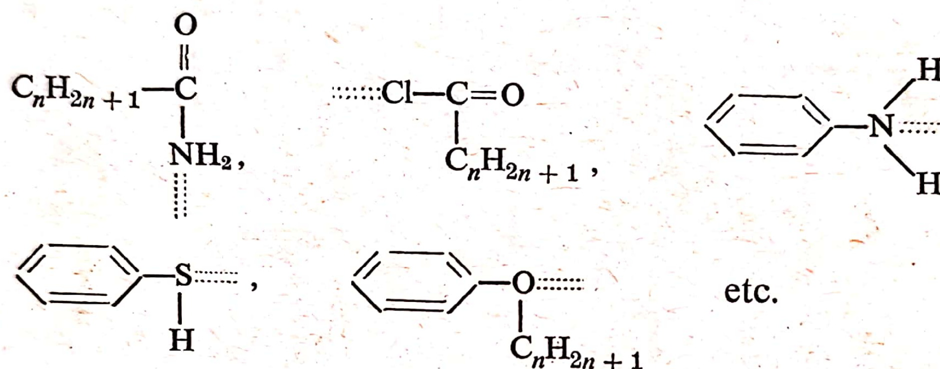
prezintă o depresiune a refracției moleculare, adică abateri negative considerabile de la aditivitate.

Refracția moleculară a benzenului și a omologilor săi corespunde suficient de exact cu cea calculată după schema aditivă după formula lui Kékulé, cu toate că prezența a trei duble legături conjugate în *catenă deschisă* duce la exaltații extrem de mari.

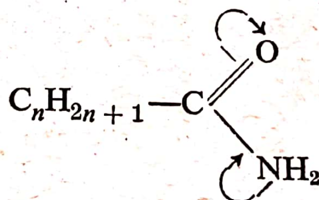
Este esențial faptul că valorile exaltației nu sînt identice nici în cadrul seriilor omoloage cu sisteme conjugate de un singur tip și a căror parte

nesaturată din moleculă are un schelet cu o structură analogă. De obicei, exaltațiile *EM* cresc o dată cu creșterea greutății moleculare.

Uneori se observă exaltații și la combinații nesaturate, care nu conțin sisteme conjugate de legături multiple sau cicluri aromatice, dar acestea sînt mult mai mici. De obicei, acestea apar la combinații în care carbonul este legat printr-o legătură multiplă de azot, sulf, oxigen sau halogeni, ca în amidele și halogenoanhidridele acizilor carboxilici, în amine aromatice, tiofenol, eteri fenolici. Prezența exaltației la aceste combinații a fost atribuită, de Brüll (1907) și mai tîrizu de Eisenlohr (1911), unui tip special de conjugare între legăturile multiple și « valențele secundare » ale azotului, sulfului și altor elemente; astfel de sisteme cu « conjugare ascunsă » au fost reprezentate prin schemele următoare:

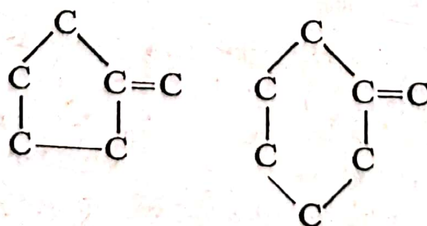


În concepțiile moderne se admite că în astfel de structuri au loc deplasări de perechi de electroni neparticipanți de la atomii de azot, sulf, oxigen și halogeni și perechi de electroni π din legăturile multiple:

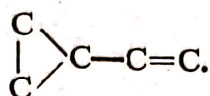


De altfel exaltația nu se observă întotdeauna la astfel de combinații. Nu manifestă exaltații derivații halogenați ai benzenului și hidrocarburilor etilenice cu halogenul la dubla legătură, esterii acizilor carboxilici saturați.

Dintre celelalte particularități structurale ale combinațiilor nesaturate, legate de exaltația refracției moleculare, trebuie menționate legăturile duble semiciclice:



şi « conjugarea » deranjată a legăturilor duble cu ciclul de trei atomi de carbon la derivaţii şi omologii vinilciclopropanului:



Legăturile duble *cumulate* în structurile alenice (C = C = C) sau structuri similare lor nu reprezintă, de obicei, o exaltaţie.

În exemplele examinate mai sus, abaterile refracţiei moleculare de la aditivitate au fost puse în legătură cu proprietăţile deosebite ale legăturilor multiple. Mult timp s-a considerat că acele combinaţii care nu conţin legături multiple se supun strict schemei aditive. Totuşi, la combinaţii organice saturate cu plumb s-au identificat în anul 1918 variaţii însemnate ale refracţiei moleculare în funcţie de structura radicalilor alchilici.

Cercetările minuţioase efectuate asupra hidrocarburilor parafinice, în ultimii 20—30 de ani, au dovedit cu certitudine influenţa structurii scheletului de atomi de carbon asupra refracţiei acestor combinaţii organice simple. Diferenţa refracţiilor moleculare ale parafinelor izomere ajunge pînă la 0,4—0,7 ml/mol şi variază sistematic cu ramificarea scheletului. Mai înainte aceste variaţii relativ mari ale lui R nu au fost observate pentru că ele se manifestă net doar la combinaţii cu schelet foarte ramificat, iar studierea sistematică a acestora a început abia recent.

Astfel, toate datele existente confirmă că toate particularităţile structurale influenţează mărimea refracţiei moleculare şi pot provoca abateri mai mult sau mai puţin însemnate de la schema clasică aditivă. Diferenţele dintre diferitele efecte constitutive sînt pur cantitative. Structura părţilor nesaturate ale moleculelor (în special conjugarea legăturilor multiple) se reflectă mai puternic asupra refracţiei moleculare şi efectele observate aici depăşesc uneori de zeci de ori variaţiile lui R, provocate de deosebirea structurii catenelor parafinice şi a ciclurilor naftenice.

Una din cauzele principale ale abaterilor de la aditivitate constă în caracterul neriguros şi simplist al schemei aditive ca atare, expusă mai sus.

Într-adevăr, atribuind unor legături de tip diferit proprietăţi diferite şi în consecinţă şi valori diferite de refracţie după schema clasică aditivă, s-a presupus că numărul tipurilor de legătură este extrem de limitat. S-a considerat că proprietăţile unei legături sînt în întregime determinate de natura atomilor legaţi şi de numărul valenţelor care participă la formarea legăturii. O astfel de reprezentare a corespuns perfect cu imaginea structurii moleculelor, reprezentată prin formulele structurale clasice. S-a presupus că toate legăturile, reprezentate prin simbolul

C—C, sînt identice între ele, ca și legăturile C = C sau legăturile de alt tip.

Concepţiile actuale despre natura legăturii chimice arată că o astfel de reprezentare este foarte simplificată și necorespunzătoare datelor experimentale.

În scheletul unei diolefine cu duble legături conjugate, $C^1 = C^2 - C^3 = C^4 - C^5 - C^6$ legătura dintre al doilea și al treilea atom de carbon se deosebește incontestabil, prin proprietăți, de legăturile reprezentate identic $C^4 - C^5$ și $C^5 - C^6$ și trebuie considerată ca făcînd parte dintr-un alt tip de legătură.

După părerea lui V. M. Tataevschi [86], noțiunea de « tip de legătură » trebuie să includă caracteristica stării de valență a atomilor legați. Din acest punct de vedere, legăturile $C^4 - C^5$ și $C^5 - C^6$, din exemplul arătat, trebuie considerate de tipuri diferite, deoarece al patrulea atom de carbon se găsește într-o altă stare de valență decît al cincilea și al șaselea.

Studiind cele mai variate proprietăți ale hidrocarburilor V. M. Tataevschi [86] a arătat că, prin aprofundarea concepțiilor despre tipurile de legături și prin introducerea unor constante suplimentare corespunzătoare, se pot lărgi mult limitele de aplicabilitate strictă a unor scheme aditive, înlăturînd o mare parte a exaltațiilor menționate mai sus.

O altă cauză a abaterilor de la aditivitate constă în faptul că schema clasică aditivă ignorează complet influența reciprocă a atomilor care nu sînt legați direct între ei.

Variațiile menționate mai sus, ale refracției moleculare a parafinelor izomere sînt aproape în întregime condiționate de acest factor.

În cadrul schemei aditive se poate ține seama, în măsură apreciabilă, de influența atomilor care nu sînt legați direct prin introducerea *subtipurilor de legătură* determinate de numărul și de natura atomilor învecinați. Astfel, de exemplu, pentru legătura simplă C—C în parafine, se pot stabili 10 subtipuri în funcție de faptul dacă atomii de carbon legați sînt primari, secundari, terțiari sau cuaternari.

Dacă diferitelor subtipuri li se atribuie diferite valori ale refracțiilor de legătură, atunci se poate ajunge la o concordanță între mărimile calculate și cele experimentale ale refracțiilor moleculare ale hidrocarburilor parafinice, cu un grad extrem de înalt de precizie și anume la 0,02—0,04 ml/mol.

Totuși, influența atomilor, care nu sînt legați direct, nu se limitează la cei mai apropiați atomi învecinați, și, după cît se pare, nu poate fi luată întotdeauna în considerare prin introducerea constantelor suplimentare pentru diferite subtipuri de legături. De exemplu, la hidrocarburile acetilenice s-au menționat variații însemnate ale incrementului

triplei legături în funcție de ramificarea catenei îndepărtate de tripla legătură (v. tabela XVI şi literatura indicată acolo).

Schema aditivă detaliată, în care se ține seama de concepțiile moderne referitoare la tipurile și subtipurile de legătură nu se folosește încă în practică la determinarea structurii combinațiilor organice și deocamdată nu sînt elaborate sistemele corespunzătoare de constante aditive.

Folosirea refracției moleculare pentru stabilirea structurii combinațiilor organice. Determinarea refracției moleculare servește deseori la verificarea ipotezelor privitoare la compoziția și structura combinațiilor organice cercetate și a rezultatelor analizei chimice. În acest scop, valoarea experimentală a refracției moleculare se compară cu suma constantelor aditive corespunzătoare (refracțiile atomice, incrementele sau refracțiile de legătură) calculată pornind de la formula chimică presupusă [1]).

Pentru calculul lui R, mărime aditivă, refracțiile atomice sau refracțiile de legătură se iau din tabelele existente în literatură. Tabelele de refracții atomice ale lui Eisenlohr întocmite încă în anul 1911—1912 (v. tabela XV) sînt cele mai răspîndite.

Conform intenției inițiale, aceste tabele trebuiau să conțină numai date independente de efectele conjugării. De aceea, Eisenlohr nu a inclus în tabelele sale valorile refracțiilor atomice ale halogenilor în halogenoanhidride, a azotului în amide etc. S-a propus să se caracterizeze astfel de clase de combinații în tabele speciale de exaltații. Practica a arătat totuși că nu este rațională excluderea datelor pentru combinații cu « conjugare ascunsă » din tabelele fundamentale și ele au fost completate de mai multe ori de către diferiți autori, fără să se ia în considerare limitările inițiale. Completările aduse la sistemul de refracții atomice al lui Eisenlohr, publicate la mijlocul anului 1954, sînt cuprinse în tabela XVI.

Tabelele lui Vogel și ale colaboratorilor săi, propuse în anul 1948, se bazează pe rezultatele cercetărilor efectuate timp de mai mulți ani de către autori și conțin, în special, valorile refracțiilor unor grupe de

---

[1]) La determinarea valorii experimentale a lui R trebuie să se țină seamă că densitatea și indicele de refracție trebuie să fie măsurate la aceeași temperatură. În formula (I, 40) trebuie introdusă greutatea moleculară exactă, conform formulei chimice presupuse, iar nu mărimea experimentală aproximativă.

La calcule se recomandă folosirea tabelelor speciale ale funcției $\frac{n^2-1}{n^2+2}$.

Tabelele cu patru zecimale din această carte (tabelele XXIII și XXIV) sînt suficiente pentru marea majoritate a calculelor practice. Dacă sînt necesare calcule mai precise, în cercetări refractometrice speciale, trebuie folosite tabele cu cinci zecimale (v. de exemplu, А.Л. Либерман. Таблицы для вычисления молекулярных рефракций. Изд. АН СССР, 1948).

9*


Scanned with OKEN Scanner

atomi (v. tabela XVII). Datele experimentale care stau la baza acestor tabele sînt mai precise şi omogene decît datele iniţiale din tabelele lui Eisenlohr. Totuşi, multe clase de combinaţii, cuprinse în completările la tabelele lui Eisenlohr, nu sînt menţionate în tabelele lui Vogel şi ale colaboratorilor săi. De aceea, în practică, sînt întrebuinţate ambele sisteme de refracţii atomice.

Este foarte de dorit ca ele să fie unificate, prelucrate şi completate în lumina concepţiilor moderne despre aditivitatea refracţiilor moleculare şi a noilor date experimentale.

Dintre tabelele cu refracţii de legătură, cele mai noi şi amănunţite sînt tabelele lui Vogel şi ale colaboratorilor săi (tabela XVIII). Aceste refracţii de legătură se bazează pe aceleaşi date experimentale iniţiale ca şi refracţiile atomice ale autorilor menţionaţi.

Concordanţa valorilor experimentale ale lui *R* cu cele calculate după una din tabelele arătate, se consideră ca o confirmare a structurii propuse a substanţei cercetate. În acest caz, nepotrivirile pînă la 0,2—0,4 ml/mol se atribuie unor eventuale erori experimentale şi nepreciziei constantelor aditive propriu-zise.

Dacă scheletul de atom de carbon al unei combinaţii cercetate nu este puternic ramificat şi cu siguranţă nu conţine impurităţi, atunci se poate ţine seama de nepotrivirile mai mici ale valorilor experimentale şi aditive ale lui *R* (de ordinul 0,1—0,2 ml/mol), şi pe baza lor se pot trage concluzii mai amănunţite referitoare la structura combinaţiei studiate.

Trebuie avut în vedere că se poate alege între structuri izomere posibile pe baza valorii lui *R*, dacă diferenţa valorilor aditive depăşeşte, pentru aceste structuri, limitele arătate ale erorilor posibile.

Abaterile de la valorile calculate (exaltaţiei) constituie o indicaţie asupra prezenţei unor legături multiple conjugate în substanţa de cercetat.

S-a menţionat mai sus că mărimea exaltaţiilor depinde atît de tipul legăturilor multiple conjugate şi de poziţia lor în scheletul molecular cît şi de greutatea moleculară. Pe baza unor date experimentale, obţinute la începutul sec. al XX-lea, Howers şi Eisenlohr au ajuns la concluzia că exaltaţiile refracţiei moleculare cresc proporţional cu greutatea moleculară (*M*). Pornind de la aceasta, pentru caracterizarea sistemelor conjugate, ei au propus folosirea *exaltaţiilor specifice*, care reprezintă exaltaţiile refracţiei moleculare raportate în mod convenţional la greutatea moleculară 100:

$$E\Sigma = \frac{100\ EM}{M} \qquad \text{(VI, 17)}$$

După Howers şi Eisenlohr, exaltaţiile specifice $E\Sigma$ sînt constante pentru un tip de sistem conjugat şi sînt practic identice pentru liniile *D*

Tabela 2. Valorile normale ale exaltațiilor specifice ale celor mai importante sisteme conjugate

Clase de combinații	Sistemul conjugat	$E\Sigma_{refr.}$ [1]	$E\Sigma_{disp.}$ [2] în %
Hidrocarburi alifatice dienice	—CH=CH—CH=CH—	1,90	50
	—CH=CH—C(R)=CH—	1,10	—
Stirene	⬡—CH=CH—	1,10	45
	⬡—C(R)=CH—	0,70	30
	⬡—C(R)=C(R)—	0,45	20
Hidrocarburi hidroaromatice	R—⬡—R′ ⬡—CH=CH— R—⬡=CH—	0,8—1,2	40
	⬡—R	0,25	20
Aldehide aciclice	—CH=CH—CHO	1,80	50
	—C(R)=CH—CHO —CH=C(R)—CHO	1,25	45
Aldehide ciclice	(—CH, —CH₂ în ciclu) >C—CHO	1,00	45

[1]) Pentru linia *D* sau *C*.
[2]) Pentru perechea de linii *F* — *C* sau *G′* — *C* (în procente ale mărimii aditive).

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Clase de combinații	Sistemul conjugat	$E\Sigma_{refr.}$	$E\Sigma_{disp.}$ în %
Cetone aciclice	—CH=CH—C=O | R	0,90	30—40
Cetone aciclice și ciclice	—C=CH—C=O | | R′ R	0,85	30—40
	—CH=C—C=O | | R′ R	0,50	—
Acizi	—CH=CH—C=O | OH	1,10	40
	—CH=C—C=O | | R OH	0,80	—
Esteri	—CH=C—C=O | OR	0,80	30
	—CH=C—C=O | | R′ OR	0,50	20
Hidrocarburi	—CH=C—CH=CH—CH=CH— | R	3,4	130
	—CH CH— \\\\ // C—C—C / ‖ \\ =CH CH CH= |	1,0	49
Aldehide	—CH=C—CH=CH—C(=O)H	3,3	150

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Clase de combinații	Sistemul conjugat	$E\Sigma_{refr.}$	$E\Sigma_{disp.}$ în %
Cetone	—CH=CH—CH=CH—C(R)=O	3,3	145
	—CH=C(R')—CH=CH—C(R)=O	2,7	110
	—CH=C(R')—CH=C(R'')—C(R)=O	2,1	95
	(—CH=CH—)C—C(=O)—C(—CH=CH—) (ciclic)	1,0	45
Esteri	—CH=CH—CH=CH—C(OR)=O	2,4	120
	—CH=C(R')—CH=CH—C(OR)=O	2,0	100
	—CH=C(R')—CH=C(R'')—C(OR)=O	1,5	75
	—CH=CH—C(=CH—)—C(OR)=O (ciclic)	0,5	25

și *C*. Valorile numerice $E\Sigma$ pentru unele tipuri simple de sisteme conjugate sînt cuprinse în tabela 2. Din comparația acestor « valori normale » cu mărimile experimentale $E\Sigma$ se pot trage concluzii referitoare la structura părții nesaturate a moleculei.

Sistemul de exaltații specifice a fost însă criticat de către Hückel [89], care a indicat contradicția dintre caracterul constant al lui $E\Sigma$ chiar din schema aditivă. După părerea lui, variația lui *EM* cu greutatea moleculară poate fi exprimată cu aproximație prin relația (VI, 17) numai pentru primii termeni ai unor serii, iar pentru omologii superiori această formulă își pierde valabilitatea.

Howers [90] a fost de părere că este utilă folosirea exaltațiilor specifice independent de semnificația lor teoretică, deoarece mărimile $E\Sigma$

Scanned with OKEN Scanner

sînt mai constante şi mai caracteristice, pentru un sistem conjugat dat, decît *EM*.

Problema caracterului şi a limitei valorii practice a exaltaţiilor specifice nu a fost încă examinată în lumina celor mai recente date experimentale.

Folosirea refracţiei moleculare la analiza structurală a combinaţiilor organice poate fi ilustrată prin exemplele următoare.

1) S-a stabilit că substanţa [1]) are formula brută $C_{10}H_{18}O$, $d_4^{20} = 0{,}8954$ şi $n_D^{20} = 1{,}4505$. De aici, valoarea experimentală $R_D = 46{,}30$. Substanţa cu compoziţia $C_{10}H_{18}O$ poate face parte din mai mult decît 10 clase diferite de combinaţii organice, cărora trebuie să corespundă următoarele valori aditive R_D (după tabela XV):

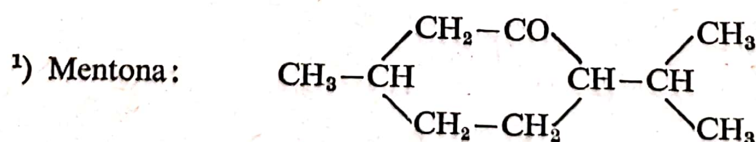
Clasele de combinaţii	Formula	R_D
Alcooli acetilenici	$C_{10}H_{18}O'\,|\!\equiv$	47,90
Eteri acetilenici	$C_{10}H_{18}O<\,|\!\equiv$	48,02
Alcooli dietilenici	$C_{10}H_{18}O'\,|\!=_2$	48,97
Eteri dietilenici	$C_{10}H_{18}O<\,|\!=_2$	49,09
Alcooli ciclici cu dublă legătură	$C_{10}H_{18}O'\,|\!=$	47,23
Eteri ciclici cu dublă legătură	$C_{10}H_{18}O<\,|\!=$	47,35
Cetone sau aldehide etilenice	$C_{10}H_{18}O''\,|\!=$	47,92
Cetone sau aldehide ciclice	$C_{10}H_{18}O''$	46,19
Alcooli biciclici	$C_{10}H_{18}O'$	45,50
Eteri biciclici	$C_{10}H_{18}O<$	45,62

Compararea valorilor R_D calculate, cu cele experimentale arată că substanţa cercetată nu poate face parte din primele şapte clase de combinaţii care conţin legături de carbon-carbon duble şi triple şi care au $R_D > 47$. După mărimea R_D, substanţa cercetată poate face parte mai degrabă dintre aldehidele sau cetonele monociclice. Nu este exclusă totuşi posibilitatea ca ea să fie un alcool sau ester biciclic care conţine un ciclu cu trei atomi de carbon (increment + 0,7). Între aceste structuri se poate alege uşor pe baza proprietăţilor chimice (reacţia pentru grupa aldehidă, cetonă sau alcool).

2) Hidrocarbura C_6H_{10} are $n_\alpha^{20} = 1{,}4384$ şi $d_4^{20} = 0{,}7108$ [2]). De aci

---

[1]) Mentona:



[2]) Dipropenilul: $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$.

Scanned with OKEN Scanner

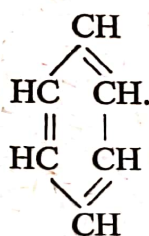
$R_\alpha = 30{,}34$. Pentru formula $C_6H_{10}\,|\overline{=}_2$ valoarea aditivă $(R_\alpha)_{ad}$, se găsește folosind tabela XV, în felul următor:

$$\begin{aligned} 6R_C &= \ \ 6 \cdot 2{,}413 = 14{,}478 \\ 10R_H &= 10 \cdot 1{,}092 = 10{,}92 \\ 2\,|\overline{=} &= \ \ 2 \cdot 1{,}686 = 3{,}372 \\ \hline (R_\alpha)_{ad} &= 28{,}77 \end{aligned}$$

În consecință, hidrocarbura prezintă exaltația $EM_\alpha = 30{,}34 - 28{,}77 = 1{,}57$. Exaltația specifică $E\Sigma_\alpha = \frac{1{,}57 \cdot 100}{82{,}08} = 1{,}92$. Comparînd această mărime $E\Sigma_\alpha$ cu valorile normale cuprinse în tabela 2 (v. pag. 133), se ajunge la concluzia că hidrocarbura cercetată are două legături duble, conjugate în catena neramificată.

Astfel de comparații, pe baza constantelor aditive ale refracției moleculare, sînt extrem de utile pentru determinarea apartenenței unei combinații cercetate la o clasă studiată anterior. În acest caz, trebuie avut în vedere că schema aditivă se bazează pe relații pur empirice și în ultima instanță pe datele metodelor chimice de determinare a structurii. Din această cauză măsurarea refracției moleculare nu este o metodă directă ci o metodă indirectă de determinare a structurii și se folosește în chimia organică în special ca un indiciu prețios pentru clasificare.

Deseori valoarea schemei aditive a fost supraapreciată și s-au făcut încercări pentru folosirea refractometriei pentru a obține date directe referitoare la structura celor mai diferite combinații, cînd alte metode nu dădeau încă rezultate exacte. Astfel, de exemplu, concordanța refracției moleculare a benzenului cu o mărime calculată prin folosirea a trei incremente de dublă legătură, stabilite pentru combinații etilenice, se considera ca o dovadă în favoarea formulei lui Kékulé:



Acest exemplu a jucat un rol important în istoria cercetării combinațiilor aromatice și timp îndelungat a fost dat ca exemplu în manuale, pentru a ilustra determinările structurii pe cale refractometrică. După descoperirea proprietăților deosebite ale dublelor legături conjugate și a fenomenului exaltației, concordanța dintre refracția benzenului și mărimea aditivă s-a încercat să se folosească ca o dovadă împotriva formulei lui Kékulé. În concepția actuală, compararea refracției moleculare a benzenului și a hidrocarburilor monoetilenice nu permite

obținerea unor concluzii referitoare la structura benzenului, întrucît combinațiile aromatice conțin tipuri speciale de legături, care nu se întîlnesc la hidrocarburile etilenice.

Folosirea dispersiei pentru stabilirea structurii combinațiilor organice. Conform definiției (I, 52), dispersia moleculară este diferența refracțiilor moleculare pentru două lungimi de undă. Astfel aditivitatea refracției moleculare se extinde în mod automat și asupra dispersiei moleculare (diferența unor mărimi aditive este de asemenea o mărime aditivă). Dispersiile atomice, incrementele și dispersia de legătură, se calculează în mod analog cu refracțiile atomice și sînt date de obicei alături de acestea din urmă (v. tabela XV).

Valorile aditive și experimentale ale dispersiilor moleculare se compară în modul descris mai sus pentru refracțiile moleculare. Totuși măsurarea dispersiei nu constituie o simplă repetare a determinărilor de refracție moleculară. Relația dintre influențele structurale asupra dispersiei și refracției este diferită și factori ca numărul și poziția legăturilor multiple carbon-carbon se reflectă mult mai puternic asupra dispersiei. Exaltațiile refracției moleculare nu depășesc de obicei cîteva procente față de mărimea aditivă, pe cînd exaltațiile dispersiei moleculare sînt de zeci de ori mai mici și ating uneori zeci și chiar sute de procente.

Exaltațiile dispersiei, exprimate în procente față de mărimile aditive, se notează prin semnul $E\Sigma_{\text{dispersie}}$. Mărimile $E\Sigma_{\text{dispersie}}$ sînt aproximativ aceleași pentru cele mai folosite perechi de linii $F-C$ și $G'-C$ și se recomandă pentru identificarea sistemelor conjugate, alături de exaltațiile specifice $E\Sigma_{\text{refracție}}$. Exaltațiile dispersiei celor mai importante sisteme conjugate, sînt cuprinse în tabela 2.

Variația puternică a dispersiei în funcție de structura părților nesaturate ale moleculelor face ca ea să fie un criteriu mai important pentru clasificarea combinațiilor nesaturate, decît refracția moleculară. Este esențial faptul, că pentru clasificare nu este necesar să se determine precis compoziția și greutatea moleculară și se poate folosi dispersia specifică sau dispersia relativă (I, 48—51). Astfel de sisteme de clasificare pe baza dispersiei specifice și relative sînt deocamdată elaborate numai pentru hidrocarburi (v. bibliografia referitoare la metodele dispersiometrice). În tabela 3 este redată o clasificare pentru determinarea structurii hidrocarburilor individuale, după mărimile dispersiei relative (I, 49) și ale indicilor de refracție n_D^{20}.

Tabela arătată cuprinde hidrocarburile lichide cu o temperatură de fierbere normală numai pînă la 100°C, dar în literatură există tabele similare pentru hidrocarburile cu o temperatură de fierbere pînă la 200° C [59].

Tabela 3. Clasificarea hidrocarburilor cu temperatura de fierbere pînă la 100°C (C_5-C_7) după mărimile dispersiei relative și ale indicilor de refracție

ω_{FCD}	Numărul de legături multiple	Poziția legăturilor multiple	n_D^{20}	Clasele de hidrocarburi	Observații
17–18	0	–	< 1,397	Parafine	Ciclopropanul și ciclobutanul au valori intermediare pentru n_D^{20}
			> 1,405	Naftene	
19,8–23,2	1	–	1,364–1,412	Olefine, acetilene	Excepție: metilciclobutenă, temperatura de fierbere = 38°C; n_D^{20} = 1,403
			1,419–1,435	Hidrocarburi ciclice nesaturate cu ciclu de 4–5 atomi	2,3-dimetilpentena-2, cu temperatura de fierbere = 98°C; n_D^{20} = 1,421
			1,446	Ciclohexenă	Temperatura de fierbere = 83°C
24–25	2	Izolate	1,401–1,422	Diene alifatice de tipul dialilului	–
27–31	2	Cumulate, conjugate în ciclu	1,415–1,435	Alene	Se pare că din aceeași clasă fac parte și omologii izopropenilacetilenei (ω_{FCD}= = 33,2) și diacetilena (ω_{FCD} = 33,3)
			1,440–1,446	Ciclopentadiena, metilciclopentadiena	
			1,463–1,475	Ciclohexadiena	
33–40	2	Conjugate	1,421–1,459	Omologii divinilului	–
33–3	3	Ciclu benzenic	1,501	Benzen	Temperatura de fierbere = 80°C
(51)	3	Conjugate	1,490–1,504	Hexatrien, hexadiene	–

Scanned with OKEN Scanner

Utilitatea acestor tabele pentru clasificarea preliminară a hidrocarburilor de analizat poate fi ilustrată prin exemplele următoare.

1. Hidrocarbura cu temperatura de fierbere 98,5—98,8° C are $n_D^{20} = 1,3878$ și dispersia medie $n_F^{20} - n_C^{20} = 0,00672$ [1]). De aci se calculează dispersia relativă:

$$\omega_{FCD} = \frac{n_F^{20} - n_C^{29}}{n_D^{20} - 1} \cdot 10^3 = \frac{0,00672}{0,3878} \cdot 10^3 = 17,3.$$

Comparînd valorile ω_{FCD} și n_D^{20} cu cele indicate în tabela de clasificare, se ajunge la concluzia că hidrocarbura cercetată face parte din clasa hidrocarburilor parafinice.

2. Hidrocarbura de analizat [2]) are temperatura de fierbere 77—80° C, $n_C^{20} = 1,4384$, $n_D^{20} = 1,4427$ și $n_F^{20} = 1,4542$; se calculează dispersia relativă:

$$\omega_{FCD} = \frac{1,4542 - 1,4384}{0,4427} \cdot 10^3 = 35,7.$$

Comparația dispersiei relative și a indicelui de refracție cu datele din tabele arată cu siguranță deplină că această hidrocarbură este omologul divinilului și conține deci două duble legături conjugate. S-a descris mai sus (v. pag. 137) stabilirea structurii aceleiași hidrocarburi cu ajutorul refracției moleculare în care caz a fost necesară o analiză elementară prealabilă și determinarea greutății moleculare. Pe baza rezultatelor măsurării dispersiei se obțin mult mai simplu aceleași concluzii cu privire la structura hidrocarburii examinate fără a se recurge la determinările laborioase de compoziție elementară, greutate moleculară și densitate.

7. Folosirea refracției moleculare pentru stabilirea structurii combinațiilor anorganice

Încă de la începuturile studierii refracției moleculare (1870—1880) s-a constatat aditivitatea ei la combinații anorganice. Un indiciu în acest sens a constituit în special caracterul constant al diferenței refracției moleculare a sărurilor dizolvate a două metale oarecare (de exemplu sodiul și potasiul) cu un acid dat, independent de natura acidului: $R_{NaCl} - R_{KCl} = R_{NaBr} - R_{KBr}$ etc.

Presupunînd că refracțiile atomice ale elementelor în combinațiile anorganice sînt aceleași ca în substanțele organice studiate pe vremea

[1]) *n*-Heptanul

[2]) Dipropenil (v. p. 136)

Scanned with OKEN Scanner

aceea, Gladstone şi Kanonnicov au calculat refracţiile atomice ale multor elemente din refracţiile sărurilor lor cu acizi organici şi derivaţi halogenaţi. Kanonnicov a încercat, ca pe baza datelor refractometrice, să tragă concluzii referitoare la structura radicalilor acizi anorganici (SO_4 ; NO_3) [1]). După acumularea unui număr important de fapte, care confirmă variaţiile însemnate ale refracţiilor atomice în funcţie de natura legăturilor chimice, aceste prime încercări de folosire a refractometriei în chimia anorganică au păstrat doar un interes istoric.

Apariţia teoriei disociaţiei electrolitice a permis să se dea o interpretare mai corectă constatării experimentale a aditivităţii refracţiei moleculare a electroliţilor în soluţie: refracţia moleculară a electroliţilor trebuia considerată ca suma *refracţiilor ionice*.

Problema refracţiei ionice a stîrnit un interes deosebit în anii 1920 în legătură cu dezvoltarea teoriei electrostatice a legăturii chimice. Într-adevăr, refracţia moleculară depinde direct de polarizabilitatea particulelor (I, 41) şi ar trebui să constituie o caracteristică importantă a comportării moleculelor şi ionilor în cîmpul electric al ionilor înconjurători. Pentru explicarea proprietăţilor combinaţiilor ionice, a trebuit să se introducă ideea deformării învelişurilor electronice [91, 92], pentru existenţa căreia ar putea servi drept criteriu, valorile refracţiei. În legătură cu acest fapt a apărut problema determinării refracţiilor ionice. Refracţiile diferiţilor ioni nu pot fi însă calculate numai din date experimentale referitoare la refracţia moleculară a combinaţiilor ionice. Pentru un astfel de calcul sînt necesare anumite ipoteze teoretice cu privire la mărimea refracţiei cel puţin a unui singur ion sau despre relaţia dintre valorile numerice ale refracţiilor a doi ioni diferiţi.

Sistemul de refracţii ionice, elaborat în mod amănunţit şi folosit în prezent, a fost propus de Fajans şi Joos [93].

După Fajans, la baza calculului refracţiilor ionice se găsesc datele experimentale pentru refracţia sărurilor în soluţii apoase şi refracţiile gazelor nobile (neon şi argon). Refracţiile sărurilor se descompun în refracţii ionice pe baza considerentelor calitative de mai jos, în ceea ce priveşte relaţia dintre polarizabilităţile (şi în consecinţă şi dintre refracţiile) ionilor liberi.

Apariţia unei sarcini pozitive la trecerea de la un gaz nobil la ionul cu o sarcină pozitivă, dar acelaşi înveliş electronic, duce la întărirea legătudii electronilor cu nucleul şi la micşorarea polarizabilităţii lor. In consecinţă:

$$R_{Na^+} < R_{Ne}.$$

---

[1]) Vezi И. И. Канонников. О светопреломляющей способности химических соединений. Казань, 1884.

Pentru neon se cunoaşte însă valoarea experimentală a refracţiei $R_{Ne}= 1,00$ ml/mol, deci:

$$R_{Na^+} < 1,00$$

Pe de altă parte micşorarea polarizabilităţii unui ion, la mărimea sarcinii pozitive, este cu atît mai mică cu cît sarcina pozitivă existentă este mai mare şi cu cît numărul învelişurilor electronice este mai mare, de exemplu:

$$\frac{R_{Na^+}}{R_{Mg^{++}}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} < \frac{R_{F^-}}{R_{Ne}} \qquad \text{(VI, 18)}$$

şi

$$\frac{R_{Ar}}{R_{K^+}} < \frac{R_{Ne}}{R_{Na^+}} . \qquad \text{(VI, 19)}$$

Ţinînd seama că $R_{Ne} = 1,00$, iar $R_{Na^+} + R_{F^-} = R_{NaF} = 3,00$ ml/mol, din a doua inegalitate (VI, 18), rezultă că:

$$R_{Na^+} > 0,39$$

Astfel valoarea reală a refracţiei Na^+ trebuie să fie cuprinsă în limitele:

$$1,00 > R_{Na^+} > 0,39$$

Apoi comparînd refracţiile moleculare ale argonului, sărurilor de sodiu şi de potasiu şi folosind în mod iscusit inegalităţile (VI, 18) şi (VI, 19), Fajans şi Joos au îngustat limitele valorilor posibile ale R_{Na^+}, ajungînd la concluzia că refracţia ionului sodiu trebuie să fie apropiată de 0,5. Pe baza mărimii R_{Na^+} stabilită astfel s-au calculat refracţiile altor ioni cuprinse în tabela 4.

Calculele teoretice ale refracţiei şi polarizabilităţii ionilor simpli din date spectrale au dus la mărimi concordante cu refracţiile ionice calculate de Fajans. În bună concordanţă cu sistemul de refracţii ionice a lui Fajans se găseşte sistemul nou de refracţii ionice propus recent [94], bazat pe un principiu cu totul diferit şi anume pe determinarea relaţiei dintre refracţiile ionului-sulfat (SO_4^{--}) şi ionului persulfat ($S_2O_8^{--}$).

Refracţiile ionice, stabilite pe baza datelor experimentale referitoare la soluţiile diluate, caracterizează polarizabilitatea ionilor « în stare gazoasă », adică a ionilor mult îndepărtaţi între ei. Polarizabilitatea ionilor aflaţi în vecinătatea apropiată a altor ioni (de exemplu în cristale) este diferită din cauza acţiunii de deformaţie a cîmpului

ionilor vecini. De aceea, refracţiile ionice permit să se pună în evidenţă abaterile regulate de la aditivitate ale refracţiei moleculare a acizilor şi sărurilor cristalizate şi să se interpreteze acestea în lumina teoriei polarizării ionilor [91, 92]. Astfel, în mîinile lui Fajans şi a colaboratorilor săi, refractometria a constituit un mijloc preţios pentru studierea deformaţiei învelişurilor electronice [1]).

Tabela 4. Refracţiile ionilor « în stare gazoasă » (după Fajans)

Cationi	R_D	Anioni	R_D
H^+	0	F^-	2,24
Li^+	0,08	Cl^-	9,07
Na^+	0,47	Br^-	12,66
K^+	2,25	I^-	19,22
Rb^+	3,79	OH^-	4,76
NH_4^+	4,31	O^{--}	6,95
Cs^+	6,53	NO_3^{--}	11,01
Ca^{++}	1,40	CO_3^{--}	12,04
Sr^{++}	2,58	SO_4^{--}	14,72
Ba^{++}	4,73	S^{--}	22,70

De altfel, rezultatele obţinute prin măsurători refractometrice au putut fi folosite numai pentru a trage concluzii cu caracter calitativ; nici măcar structura unor molecule simple ca HCl nu a putut fi interpretată cantitativ pe baza datelor refractometrice referitoare la polarizabilitate. Una din cauzele acestei imposibilităţi constă în faptul că refracţia moleculară caracterizează polarizabilitatea medie a particulelor într-un cîmp electric *omogen*, în timp ce cîmpurile electrice ale ionilor sînt neomogene.

În afară de aceasta, trebuie avut în vedere, că interpretarea datelor refractometrice în spiritul teoriei electrostatice este justificată numai la combinaţiile cu legătură ionică. În perioada aplicării teoriei electrostatice a legăturii chimice, ideile despre deformaţia ionilor şi refracţiile ionice [91, 92] se aplicau şi pentru explicarea proprietăţilor unor astfel de combinaţii, ca de exemplu, CH_4 şi CCl_4, care conform teoriei moderne, în general, nu conţin ioni. « Refracţiile ionice », calculate uneori pentru astfel de combinaţii, sînt lipsite de sens fizic ca refracţii ale ionilor, dar pot prezenta un anumit interes în calitate de constante empirice pentru unele calcule şi comparaţii.

---

[1]) Rezultatele lucrărilor şcolii lui Fajans sînt publicate într-o serie mare de articole sub denumirea generală de «Cercetări refractometrice» (55 comunicări). Bibliografia completă a lucrărilor lui Fajans se găseşte în comunicările citate mai sus din această serie [76]. «Cercetările refractometrice» ale şcolii lui Fajans conţin un număr mare de date experimentale, foarte preţioase nu numai privitoare la refracţia soluţiilor de electoliţi (menţionat la § 5) ci şi la refracţiile cristalelor, lichidelor şi vaporilor. Aceste cercetări au dus la o serie de concluzii şi generalizări importante în ce priveşte influenţa diferiţilor factori asupra mărimii refracţiei moleculare Lorentz-Lorenz, a cărei variaţie s-a atribuit exclusiv variaţiei polarizabilităţii particulelor. Totuşi, în unele cazuri, o astfel de interpretare unilaterală precum şi neluarea în considerare a caracterului aproximativ a însăşi formulei lui Lorentz-Lorenz au dus la concluzii nesigure şi eronate v. § 5).

În domeniul chimiei combinațiilor complexe, refractometria nu a fost folosită aproape de loc pînă în ultimul timp. Aici dificultatea principală a fost problema calculării refracției complecșilor după schema aditivă. Această problemă nu a putut fi rezolvată cu ajutorul refracțiilor atomice, de legătură sau ionice, care, în funcție de structura combinațiilor complexe, au prezentat variații însemnate și care nu au putut fi luate în considerare. Totuși, după cum au arătat lucrările din ultimii ani, noțiunea de *refracție de coordinație* introdusă în anul 1944 de către M.M. Iașin, s-a dovedit a fi utilă pentru refractometria combinațiilor complexe.

După M.M. Iașin, refracția moleculară (sau ionică) a unui complex $\left[{}^{X}_{X}\mathrm{Me}{}^{Y}_{Y}\right]$ trebuie considerată ca suma refracțiilor a două grupări de coordinație X—Me—Y:

$$R_{\left[{}^{X}_{X}\mathrm{Me}{}^{Y}_{Y}\right]} = 2R_{X-\mathrm{Me}-Y}.$$

Refracția complexului izomer $\left[{}^{X}_{Y}\mathrm{Me}{}^{Y}_{Y}\right]$ trebuie să fie egală cu suma refracțiilor grupărilor de coordinație X—Me—X și Y—Me—Y:

$$R_{\left[{}^{X}_{Y}\mathrm{Me}{}^{Y}_{X}\right]} = R_{X-\mathrm{Me}-X} + R_{Y-\mathrm{Me}-Y}.$$

Refracțiile de coordinație $R_{X-\mathrm{Me}-X}$ și $R_{Y-\mathrm{Me}-Y}$ pot fi calculate din refracțiile complecșilor $\left[{}^{X}_{X}\mathrm{Me}{}^{X}_{X}\right]$ și $\left[{}^{Y}_{Y}\mathrm{Me}{}^{Y}_{Y}\right]$:

$$R_{X-\mathrm{Me}-X} = \frac{1}{2}\,R_{\left[{}^{X}_{X}\mathrm{Me}{}^{X}_{X}\right]}$$

și

$$R_{Y-\mathrm{Me}-Y} = \frac{1}{2}\,R_{\left[{}^{Y}_{Y}\mathrm{Me}{}^{Y}_{Y}\right]}.$$

Este extrem de important faptul, că refracțiile de coordinație $R_{X-\mathrm{Me}-Y}$ nu reprezintă suma refracțiilor de legătură $R_{X-\mathrm{Me}}$ și $R_{Y-\mathrm{Me}}$, ci includ efectul influenței reciproce a adenților X și Y, adică influența în așa numitul transfenomen descoperită de I. I. Cerniaev. Tocmai faptul că refracțiile de coordinație țin seama de această interacție importantă dintre adenți de coordinate se permite aplicarea schemei aditive și la combinații complexe folosind refracțiile de coordinație.

Bazîndu-se pe posibilitatea de a calcula refracțiile moleculare ale complecșilor din refracțiile de coordinație, G.B. Bokii [96], a propus folosirea deosebirii dintre indicii de refracție ai combinațiilor complexe izomere, constatate experimental, pentru determinarea configurației lor. Esența metodei refractometrice de determinare a configurației com-

binaţiilor complexe, elaborată de către G.B. Bokii şi S.S. Baţanov [97, 98], constă în următoarele.

Se măsoară indicii de refracţie ai unei combinaţii cristalizate de cercetat, pentru cîteva lungimi de undă şi ele se extrapolează grafic pentru frecvenţa zero ($\lambda = \infty$). Pentru substanţe anizotrope se calculează indicele de refracţie mediu:

$$n_{med} = \sqrt[3]{n_\alpha n_\beta n_\gamma} \quad \text{sau} \quad n_{med} = \sqrt[3]{n_\omega^2 n_\varepsilon}$$

Se determină densitatea substanţei şi se calculează refracţia moleculară R_∞ (după Lorentz-Lorenz).

Apoi, cunoscînd compoziţia substanţei şi făcînd două ipoteze asupra configuraţiei (cis- sau trans-), se calculează refracţia ei moleculară, folosind tabela 5 cu refracţii de coordinaţie şi refracţii ionice întocmită pe baza rezultatelor cercetării multor combinaţii complexe de structură cunoscută. Valorile calculate R_∞ pentru formele cis- sau trans- se compară cu R_∞ experimental. Structura reală a comple-

Tabela 5. Refracţiile de coordinaţie şi ionice pentru determinarea structurii combinaţiilor complexe
(după Bokii şi Baţanov)

Grupările de coordinaţie	R_∞	Ionii	R_∞ crist.[1]
$Cl—Pt^{II}—Cl$	17,55	Na^+	0,47
$Cl—Pt^{II}—NH_3$	14,90	K^+	2,25
$NH_3—Pt^{II}—NH_3$	11,46	Rb^+	3,79
$NH_3—Pt^{II}—NO_2$	16,19	NH_4^+	3,13
$NO_2—Pt^{II}—NO_2$	19,76	$NH_4^+ \ldots O$	3,90 [2]
$Cl—Pt^{IV}—Cl$	16,90	Cl^-	8,31
$Cl—Pt^{IV}—NH_3$	13,63	Br^-	11,32
$NH_3—Pt^{IV}—NH_3$	9,83		
$NH_3—Pt^{IV}—NO_2$	14,29		
$NO_2—Pt^{IV}—NO_2$	19,16		
$NO_2—Pt^{IV}—Cl$	18,50		
$NH_3—Co^{III}—NH_3$	9,42		
$NH_3—Co^{III}—NO_2$	13,91		
$NO_2—Co^{III}—NO_2$	19,24	H_2O	3,26 [3]

[1]) Refracţiile ionice admise în metoda cristalo-optică se referă la starea cristalină.

[2]) În cazul formării de legături de hidrogen cu oxigen.

[3]) Pentru apa de cristalizare.

Scanned with OKEN Scanner



xului de cercetat corespunde mărimii calculate mai apropiate de mărimea experimentală.

Exemplu. Pentru combinaţia $K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]$ conform valorilor experimentale n_λ şi d, s-a găsit $R_\infty = 60,17$.

Calculul cu ajutorul refracţiilor de coordinaţie şi ionice dă pentru forma cis-:

$$R_{K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]_{cis}} = 3R_{NO_2-Pt^{IV}-Cl} + 2R_{K^+} = 3 \cdot 18,50 + 2 \cdot 2,25 = 60,00.$$

Pentru forma trans- se obţine:

$$R_{K_2[Pt(NO_2)_4Cl_2]_{trans}} = R_{Cl-Pt^{IV}-Cl} + R_{NO_2-Pt^{IV}-NO_2} + R_{NO_2-Pt^{IV}-Cl} +$$

$$+ 2R_{K^+} = 16,90+19,16+18,50+2 \cdot 2,25=59,06.$$

Valoarea experimentală $R_\infty=60,17$ confirmă în consecinţă configuraţia cis- a combinaţiei cercetate.

G. B. Bokii consideră totodată că se pot folosi relaţiile cantitative dintre refracţiile grupărilor de coordinaţie omogene (X—Me—X,Y—Me—Y) şi eterogene (X—Me—Y) pentru caracterizarea cantitativă a influenţei în trans.

Unele amănunte ale metodei refractometrice de determinare a configuraţiei combinaţiilor complexe şi în special problema corecţiilor pentru legăturile de hidrogen propuse de autor, urmează să fie precizate în viitor.

8. Folosirea relaţiilor dintre constantele refractometrice şi alte proprietăţi fizice

Prin intermediul polarizabilităţii structurii moleculelor, constantele refractometrice ale substanţelor sînt strîns legate de proprietăţile electrice, termice etc. (constanta dielectrică, momentul de dipol, căldura de formare, energia de legătură, capacitatea calorică etc.).

Aceste legături se pretează numai parţial la un studiu teoretic, dar în multe cazuri ele se pun în evidenţă cu ajutorul unor formule empirice şi a schemei aditive. La rezolvarea a diferite probleme se folosesc atît formulele teoretice cît şi cele pur empirice care leagă constantele refractometrice cu alte proprietăţi ale substanţei. În primul rînd, astfel de formule permit calcularea unor parametri fizico-chimici, care nu pot fi măsuraţi direct (de exemplu momentul de dipol). Cu ajutorul unor astfel de formule, se pot calcula proprietăţile unor combinaţii puţin studiate sau încă necunoscute; din date refractometrice uşor accesibile se pot calcula de asemenea mărimi a căror măsurare necesită multă muncă şi o experimentare relativ complexă. În sfîrşit, astfel de formule care conţin coeficienţi şi constante care depind de structura moleculelor, pot fi folosite pentru a trage concluzia referitoare la structura şi compoziţia substanţelor de cercetat prin compararea proprietăţilor lor fizice.

Folosirea măsurătorilor refractometrice la determinarea momentelor de dipol [99, 100]. Formula lui Clausius-Mosotti (I, 19) stabileşte relaţia

dintre constanta dielectrică și polarizabilitatea moleculelor, pentru dielectrici *nepolari* ale căror molecule nu au momente de dipol permanente. Constanta dielectrică a dielectricilor *polari* nu depinde numai de polarizabilitatea moleculelor ci și de mărimea momentelor lor de dipol permanente (μ) și de orientarea lor într-un cîmp electric. Această relație se exprimă pentru cazul simplu al dielectricilor polari în stare gazoasă prin ecuația lui Debye [101]:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha + 4\pi N_A \frac{\mu^2}{9kT} \qquad \text{(VI, 20)}$$

(k este constanta lui Boltzmann; T este temperatura absolută; celelalte notații sînt aceleași ca în capitolul I).

Ecuația lui Debye poate fi folosită cu o aproximație satisfăcătoare și la soluțiile diluate de substanțe polare în solvenți nepolari. În acest caz, mărimea $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$, a substanței dizolvate, se calculează din datele experimentale pentru soluții, după regula aditivității, analog cu (I, 43). Termenul $\frac{4\pi}{3} N_A \alpha$, denumit *polarizarea de deformare*, caracterizează efectul total al deplasării electronilor și nucleelor atomice într-un cîmp electric static sau un cîmp electric de frecvență joasă, folosit la măsurarea lui ε. În acest caz, partea principală a polarizării de deformare revine efectului deplasării electronilor față de nucleele atomice (polarizația electronică P_E), iar deplasarea reciprocă a nucleelor atomice (polarizația atomică P_A) este relativ mică:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha = P_E + P_A \qquad \text{(VI, 21)}$$

dacă

$$P_E \gg P_A.$$

Conform (I, 41), refracția moleculară Lorentz-Lorenz, pentru razele vizibile, caracterizează tocmai polarizabilitatea electronică, deoarece vibrațiile electromagnetice de înaltă frecvență ale luminei vizibile practic nu deplasează nucleele atomice relativ grele și nu orientează dipolii permanenți.

Extrapolînd valorile R_λ (sau n_λ) pentru razele vizibile, pentru $\lambda = \infty$, printr-unul din procedeele arătate în capitolul I, se poate calcula R_∞, practic egal cu P_E.

Polarizația atomică P_A reprezintă aproximativ 5% din polarizația electronică și în orice caz nu depășește 15% din P_A. Măsurarea precisă a lui P_A pentru substanțe polare întîmpină dificultăți serioase; din acest motiv aceasta se apreciază numai aproximativ, presupunînd

că relația $P_A : P_E$ la substanța polară cercetată are aceiași valoare ca la o substanță nepolară cu structură asemănătoare.

Se admite deseori că mărimea polarizării de deformare este egală cu refracția moleculară pentru linia D a sodiului, deoarece mărimea R_D este de obicei cu cîteva procente mai mare decît R_∞ și, în consecință, cu o aproximație satisfăcătoare este egală cu $P_E + P_A$:

$$\frac{4\pi}{3} N_A \alpha \cong R_D. \qquad \text{(VI, 22)}$$

Prin urmare unul din procedeele principale de determinare a momentelor de dipol constă în măsurarea constantei dielectrice a soluțiilor diluate ale substanței de cercetat într-un solvent nepolar și determinarea refracției moleculare a substanței de cercetat. La calculul momentului de dipol se folosește formula următoare, care derivă din ecuațiile (VI, 20) și (VI, 22):

$$\mu = 0{,}01281 \cdot 10^{-18} \sqrt{\left[\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}\right) - R_D\right] T}. \qquad \text{(VI, 23)}$$

La substanțe polare lichide nu se poate aplica ecuația lui Debye, deoarece expresia Lorentz pentru cîmpul intern (I, 15), care se găsește la baza ei, nu ține seama în suficientă măsură de interacția electrostatică dintre o moleculă polară și moleculele învecinate cele mai apropiate. Un calcul mai precis al cîmpului intern într-un dielectric polar, ținînd seama de interacția electrostatică a dipolilor, duce, după Onsager [99, 102, 103], la relația următoare dintre momentul de dipol, constantă dielectrică și indicele de refracție:

$$\mu^2 = \frac{9MkT}{4\pi N_A d} \cdot \frac{(\varepsilon - n^2)(2\varepsilon - n^2)}{\varepsilon (n^2 + 2)^2}. \qquad \text{(VI, 24)}$$

Această relație, spre deosebire de (VI, 23), permite determinarea momentelor de dipol ale combinațiilor polare fără a recurge la cercetarea laborioasă a soluțiilor sau gazelor, necesară pentru folosirea ecuației lui Debye [103].

Pentru lichide puțin polare, la temperatura camerei, expresia:

$$\sqrt{\frac{9kTM(2\varepsilon - n^2)}{4\pi N_A d (n^2 + 2)^2 \varepsilon}}$$

este aproximativ egală cu $1 \cdot 10^{-18}$; în acest caz ecuația (VI, 24) se simplifică mult transformîndu-se în:

$$\mu = 10^{-18} \sqrt{\varepsilon - n_D^2}. \qquad \text{(VI, 25)}$$

Formula simplificată (VI, 25) a fost folosită recent la determinarea momentelor de dipol ale hidrocarburilor [104].

Determinarea dimensiunilor moleculelor, atomilor și ionilor. După cum s-a menționat (v. pag. 15) teoria dielectricilor a lui Clausius-Mosotti, bazată pe imaginea simplificatoare, în care moleculele sînt concepute ca sfere rigide cu o suprafață conductoare, duce la concluzia că polarizabilitatea este egală cu cubul razei moleculei (a):

$$\alpha = a^3 . \tag{VI, 26}$$

Deoarece volumul sferei cu raza a este egal cu $\frac{4\pi a^3}{3}$, refracția moleculară a lui Lorentz-Lorenz (pentru $\lambda = \infty$) trebuie să fie egală, conform cu (I, 41), cu volumul real al moleculelor dintr-o moleculă gram-substanță. Pe de altă parte, conform teoriei cinetice a gazelor, volumul moleculelor trebuie să fie egal cu 1/4 din constanta b din ecuația Van der Waals; în consecință, între această constantă și refracția moleculară trebuie să fie o relație simplă:

$$R = \frac{b}{4} . \tag{VI, 27}$$

Din comparația datelor experimentale rezultă că valorile R și $\frac{b}{4}$ sînt suficient de apropiate într-o serie de cazuri, dar în general se constată doar o concordanță în ordinul de mărime. Ținînd seama de caracterul aproximativ al ipotezelor inițiale, nu este de așteptat o respectare riguroasă a formulelor (VI, 26) și (VI, 27).

Mult mai precis se respectă relația de proporționalitate dintre α și a^3:

$$\alpha = ka^3 \tag{VI, 28}$$

în care coeficientul k rămîne constant în limitele unor grupe de substanțe (de exemplu, dintr-o singură grupă a sistemului periodic).

S-a constatat că proporționalitatea refracției moleculare cu volumul particulelor este extrem de prețioasă pentru determinarea razelor ionilor din constantele de rețea ale cristalelor.

La baza unuia dintre primele calcule de raze ionice, efectuat de Wasastjerna [105], a stat ipoteza că razele ionice sînt proporționale cu refracțiile ionice. Unele din datele lui Wasastjerna stau la baza cunoscutelor tabele de raze ionice ale lui Goldschmidt.

Relația dintre dimensiunile particulelor și polarizabilitatea lor poate fi dedusă teoretic pe baza ideilor moderne despre structura atomului, numai pentru cîteva cazuri simple; de aceea, pentru determinarea mai precisă a dimensiunilor particulelor din date refractometrice, s-au



Scanned with OKEN Scanner

propus, de repetate ori, formule empirice. O serie de lucrări cu privire la relațiile empirice dintre refracția moleculară și dimensiunile ionilor au fost publicate de Cordes [106].

Formula lui Lorentz-Lorenz stabilește relația dintre dimensiunile particulelor și refracția moleculară, numai prin intermediul polarizabilității, legată la rîndul ei de dimensiunile atomilor, ionilor sau moleculelor.

Cu totul altfel se rezolvă problema determinării dimensiunilor ionilor și moleculelor din date refractometrice, pe baza teoriilor moderne mai precise ale polarizării dielectricilor. Formulele (I, 32—38) stabilite de Onsager și Böttcher conțin raza particulelor *a* ca parametru independent care influențează relația dintre constanta dielectrică sau indicele de refracție și polarizabilitatea particulelor.

Astfel, folosind formulele (I, 35) și (I, 37), devine posibil să se calculeze raza particulelor *a* din valorile experimentale ale indicilor de refracție și ale densității soluțiilor de concentrație diferită, sau a unor combinații individuale la temperaturi diferite.

Experiențe și calcule corespunzătoare au fost efectuate de Böttcher și colaboratorii lui pentru o serie de soluții de electroliți [107, 108] și hidrocarburi parafnice individuale [109]. Razele ionilor în soluție, obținute prin acest procedeu, sînt foarte apropiate de valorile cunoscute ale lui Goldschmidt pentru combinații cristalizate. Calculele razelor efective ale moleculelor de hidrocarburi parafinice, de la pentan pînă la hexadecan, au dat valori de la 3,55 pînă la 4,43 Å. Aceste cifre trebuie considerate desigur drept o caracteristică aproximativă a dimensiunilor moleculelor, deoarece forma moleculelor de hidrocarburi parafinice este foarte departe de a fi sferică așa cum presupune teoria.

Calcularea greutăților moleculare, a proprietăților termice și a altor proprietăți din date refractometrice. Expresia (VI, 10), care caracterizează aditivitatea refracției moleculare a combinațiilor organice, constituie doar o enunțare parțială a ecuației generale a aditivității unor constante moleculare cum sînt parachorul, capacitatea calorică moleculară, căldura moleculară de ardere, refracția și dispersia moleculară etc.

Dacă X este o proprietate aditivă moleculară a termenului n dintr-o serie omoloagă, X_{CH_2} este variația proprietății aditive date la variația compoziției cu diferența omoloagă CH_2, iar X_1 este mărimea proprietății examinate la primul termen din serie, atunci:

$$X = X_1 + (n - 1)\, X_{CH_2}\,. \qquad \text{(VI, 29)}$$

Eliminînd factorul $n - 1$ din (VI, 29) și (VI, 10), se obține:

$$X = X_1 + \frac{R - R_1}{R_{CH_2}} \cdot X_{CH_2}\,, \qquad \text{(VI, 30)}$$

Scanned with OKEN Scanner

sau, introducînd noile constante $a_X = \frac{X_{CH_2}}{R_{CH_2}}$ și $b_X = X_1 - \frac{X_{CH_2}}{R_{CH_2}} \cdot R_1$, se obține:

$$X = a_X R + b_X. \qquad (VI, 31)$$

În consecință, în limitele fiecărei serii omoloage între orice proprietate aditivă (ca parachorul $X = \frac{M}{d} \sigma^{1/4}$, căldura moleculară de ardere $X = Q$ etc.), pe de o parte, și refracția moleculară pe de altă parte, există o relație de proporționalitate simplă.

Din relația liniară (VI, 31) referitoare la proprietățile moleculare, rezultă o relație simplă între refracția specifică r și alte proprietăți specifice $x = \frac{X}{M}$ (de exemplu, capacitatea specifică):

$$x = a_x r + \frac{b_x}{M} \qquad (VI, 32)$$

(M este greutatea moleculară).

Formule de tipul (VI, 31) și (VI, 32) au fost propuse de repetate ori pentru calcularea din datele refractometrice a căldurilor de ardere a combinațiilor organice [110], a capacităților calorice [111], a tensiunii superficiale [112], a temperaturilor de fierbere și a temperaturilor critice [113, 114], a vitezei ultrasunetului [115] și a constantei de viscozitate a lui Sowders [116] $\left(I = (\lg\lg \eta + 2{,}9) \frac{M}{d}\right)$. Precizia calculării acestor mărimi depinde de precizia cu care se respectă condițiile de aditivitate pentru proprietatea dată, în limitele seriei omoloage date și reprezintă de obicei în medie 1—2%.

Tabela 6. Constantele a_x și b_x din ecuațiile liniare (VI, 31) și (VI, 32) pentru calcularea căldurilor de ardere, a capacităților calorice, a vitezei ultrasunetului (v) și a temperaturii critice, din refracția moleculară (R_D) sau refracția specifică (r_D)

Seriile omoloage	Căldura de ardere [110]		Capacitatea calorică specifică [111]		Constanta Row $\sqrt[3]{v}\,\frac{M}{d}$ [115]		Temperatura critică [114]	
	a_Q	b_Q	a_C	b_C	a_v	b_v	a_{T_c}	b_{T_c}
Hidrocarburi parafinice	34,39	22,55	1,462	0,04	41,89	101,4	7,02	23,1
Alcooli alifatici	33,7	108,5	1,750	4,60	41,70	81,63	6,74	133,0
Cetone alifatice	33,5	44,71	1,710	3,54	—	—	—	—
Acizi alifatici	33,3	219,3	1,990	3,36	—	—	4,09	268,5

Constantele a_x şi b_x folosite în astfel de calcule, pentru cîteva serii omoloage importante sînt cuprinse în tabela 6.

Proprietatea aditivă X din ecuaţia (VI, 30) poate fi greutatea moleculară: $X = M$, $X_1 = M_1$, $X_{CH_2} = 14{,}03$. În acest caz, (VI, 30) se transformă uşor în:

$$M = \frac{c}{1 - kr_D}, \qquad \text{(VI, 33)}$$

în care constanta $k = \frac{14{,}03}{R_{CH_2}} = 3{,}03$; $c = M_1 + \frac{14{,}03}{R_{CH_2}} R_1$. Mărimea c este constantă pentru o serie omoloagă dată; de exemplu, pentru hidrocarburile parafinice ea este egală cu —4,67, pentru alcool cu 6,70, pentru aldehide şi cetone 9,30 etc.

După cum a arătat şi M. M. Samîghin [117], formula (VI, 33) poate fi folosită la determinarea greutăţilor moleculare ale combinaţiilor organice din refracţia lor specifică (adică din densitate şi indicele de refracţie), dacă se cunoaşte din ce serie omoloagă fac parte. Această formulă poate fi aplicată şi la serii omoloage-polimere (bineînţeles, cu alte valori ale constantelor k şi c) şi poate servi la determinarea greutăţilor moleculare ale polimerilor.

Verificarea experimentală a acestui procedeu de determinare a greutăţii moleculare, din refracţia specifică, a arătat că se obţine o precizie pe deplin satisfăcătoare (pînă la cîteva procente) pentru polisiloxani [118] şi polietilenglicoli [119], pentru un grad de polimerizare *nu prea mare*.

Pentru polietilenglicoli s-a stabilit de asemenea o relaţie liniară între greutatea moleculară medie şi dispersia parţială [120].

Clasificarea şi stabilirea structurii substanţelor organice. Relaţia dintre o proprietate aditivă oarecare a unor combinaţii organice şi refracţia lor moleculară (VI, 31) se exprimă grafic printr-o familie de drepte (aproape) paralele, din care fiecare corespunde la o anumită serie omoloagă.

Pe axele de coordonate se pot reprezenta nu numai constantele aditive moleculare, ci şi oricare alte proprietăţi fizice, de exemplu, indicele de refracţie şi densitatea, indicele de refracţie şi temperatura de fierbere etc. În acest caz, seriilor omoloage nu le mai corespund drepte paralele, ci benzi mai mult sau mai puţin late şi curbate. Astfel de diagrame, proprietate-proprietate, pot fi extrem de utile pentru analiza calitativă a substanţelor organice, pentru stabilirea apartenenţei combinaţiei cercetate la o anumită serie omoloagă, pentru determinarea poziţiei (locului) acestei combinaţii în seria omoloagă dată

şi identificarea ei. În principiu, pentru aceasta, este suficient să se măsoare indicele de refracţie şi o altă proprietate fizică oarecare şi cu ajutorul diagramei corespunzătoare cu liniile seriilor omoloage trasate pe ea, să se determine cărei linii sau benzi îi corespund constantele combinaţiei analizate.

Diferitele diagrame proprietate-proprietate au fost propuse de diferiţi autori pentru analiză organică; un astfel de procedeu de cercetare a combinaţiilor organice a fost recomandat de către M.M. Samîghin [121].

Procedeele menţionate mai sus « de analiză pe cicluri » a fracţiunilor de ţiţei [60—66] reprezintă în fond cazuri speciale elaborate amănunţit şi calitativ pentru folosirea metodei diagramelor proprietate-proprietate. Această metodă generală de cercetare a combinaţiilor organice şi a amestecurilor lor, merită incontestabil să fie studiată şi dezvoltată în viitor.

O altă cale de folosire a relaţiei dintre proprietăţile refractometrice şi alte proprietăţi constă în stabilirea unor noi constante combinate, care corespunde în măsură mai mare sau mai mică condiţiei aditivităţii şi este utilă pentru punerea în evidenţă a diferitelor particularităţi structurale ale combinaţiilor organice. O constantă empirică de acest fel propusă recent, este *refrachorul* [122] care rezultă din combinarea parachorului cu indicele de refracţie:

$$F = \frac{-M}{d} \sigma^{1/4} \lg (n-1)$$

(σ este tensiunea superficială).

Refrachorul a fost recomandat, în special, pentru analiza amestecurilor tautomere, deoarece diferenţa refrachorilor tautomerilor este mult mai mare decît diferenţa parachorilor lor şi a refracţiei lor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VII

Refractometrul Abbé model Zeiss [1])

În afară de caracteristicile indicate în text, refractometrul Abbé model G (Zeiss) permite măsurători care-i extind foarte mult domeniul de aplicare. Astfel, se pot măsura prin reflexie indicii de refracție ai substanțelor cu o absorbție intensă în domeniul spectral vizibil, indici care nu pot fi determinați prin transparență, deoarece erorile obținute sînt prea mari.

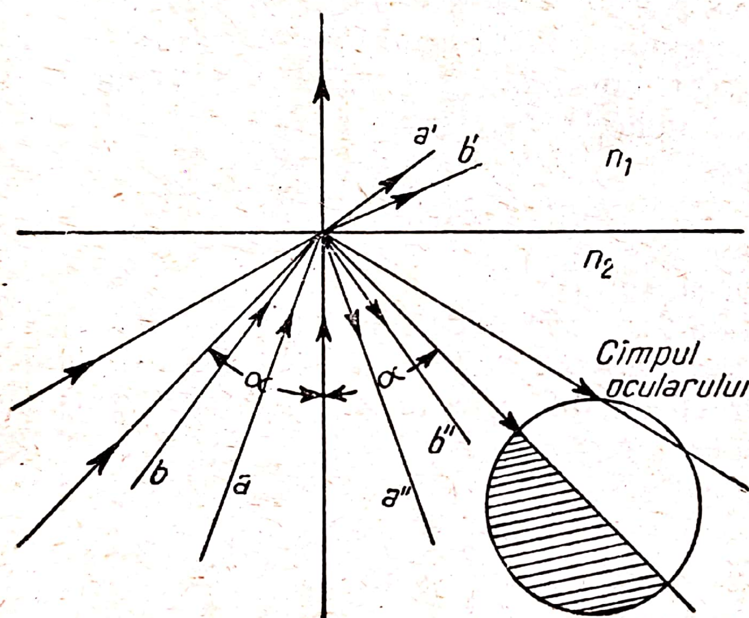


Fig. 52. Raze parțial reflectate (a'', b'', . . .):
α = unghiul de refracție limită.

Pentru această determinare se scoate prin deșurubare capacul care acoperă fereastra auxiliară a prismei măsurătoare. Proba (marmeladă, melasă, gudron etc.) se depune cu ajutorul unei baghete pe fața lucioasă

---

[1]) Completări la cap. IV, redactat de Ed. Tehnică.

Tabela 7. Corecția de temperatură

Temperatura	Conținutul în substanță uscată, %														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
	se scade din citirea directă la 20°														
10°	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0,62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63	0,63
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,55	0,55
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32
17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	se adună la citirea directă la 20°														
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Scanned with OKEN Scanner

a prismei şi se închide blocul prismelor (în prealabil, feţele ambelor prisme se curăţă în modul cunoscut).

Se fixează poziţia refractometrului în aşa fel încît lumina să cadă prin fereastra deschisă direct în prisma de măsurare.

Se suprapune în modul obişnuit linia de separare a celor două cîmpuri, întunecat şi luminos, pe punctul de intersecţie a liniilor reticulare ale aparatului. Fasciculul luminos pătrunde direct în prisma de măsurare, se reflectă pe suprafaţa ei acoperită cu proba de cercetat şi intră în luneta aparatului. Linia de separare între cele două cîmpuri nu este atît de netă ca în cazul lichidelor transparente (determinările obişnuite), deoarece în cîmpul întunecat intră într-o oarecare măsură şi raze parţial reflectate (fig. 52).

O altă aplicaţie a acestui tip de refractometru constă în determinarea rapidă şi uşoară a conţinutului de substanţă uscată în diferite produse alimentare. Citirile directe sînt corecte numai pentru temperatura de 20°C.

Corecţia de temperatură a citirilor se calculează cu ajutorul tabelei 7.

Exemple. 1. La 25°C s-au găsit:

	37% substanţă uscată
Corecţia (tabela 7)	+ 0,4%
Conţinutul real:	37,4%
2. La 15°C s-au găsit:	37% substanţă uscată
Corecţia (tabela 7)	− 0,36%
Conţinutul real:	36,64%.

Capitolul VIII [1])

Refractometrul de imersie Zeiss

1. Descriere

Refractometrul de imersie a fost descris în linii mari (v. pag. 98). Refractometrul de imersie Zeiss, prin construcție, precizie și posibilități de utilizare întrunește calitățile unui refractometru de imersie obișnuit și ale unui refractometru Abbé de precizie. Domeniul de măsurare se întinde de la $n_D = 1,3254$ pînă la $n_D = 1,6470$ cu o precizie de măsurare a indicelui de refracție de $\pm 7 \cdot 10^{-5}$ și cu o eroare de reproductibilitate de $\pm 3,5 \cdot 10^{-5}$ (fără dispozitive auxiliare).

Domeniul integral de măsurare este acoperit prin întrebuințarea a zece prisme speciale (v. pag 100). Alegerea fiecărei prisme, care se fixează la aparat, se face potrivit intervalului îngust necesar măsurării. În mod obișnuit, aparatul este prevăzut cu cîte două exemplare de fiecare clasă de prisme: o serie de prisme corespunde determinării indicelui de refracție prin imersie și alta se aseamănă blocului de prisme de la refractometrul Abbé (o prismă măsurătoare și o prismă de luminare închisă într-un bloc cu circulație de lichid pentru termostatare).

Prismele sînt notate astfel: I, *L*2, *L*3, *L*4, *L*5, *L*6, *L*7, *L*8, *L*9 și *L*10.

Pentru reglare se folosesc prismele de reglare *L*2 și *L*3, pentru prismele *L*2, respectiv *L*3 și plăcuțele de reglare cu indicele de refracție gravat, pentru prismele *L*4—*L*10.

Prismele de imersie se pot folosi singure sau cu prismele ajutătoare (I, *L*2— *L*10), fixate printr-un tub metalic special.

Aparatul este prevăzut cu un termostat cu circulație de lichid și cu termometru cu contact, care menține o temperatură constantă cu o precizie $\pm$ 0,02°C și o baie metalică emailată (circa 10 l) cu dispozitivele necesare pentru fixarea paharelor cu probe de lichid.

Lampa de sodiu este absolut necesară reglării refractometrului pentru prismele *L*5, *L*9 și *L*10. Pentru determinările curente, deși

[1]) Elaborat de colectiv Ed. Tehnică.

este indicată lampa de sodiu, se poate folosi lumina albă fără a reduce precizia măsurătorilor.

Cu ajutorul refractometrului Zeiss indicii de refracție se pot determina prin mai multe moduri:

— *cu ajutorul prismelor de imersie.* Aceste determinări se aplică în special la soluții de săruri, zaharoză etc;

— *cu ajutorul blocului termostat de prisme duble.* Aceste determinări se aplică în cazul lichidelor volatile și în cazul cînd se dispune numai de cantități mici de lichid (0,1—0,2 ml);

— *cu ajutorul prismelor de imersie și ajutătoare fixate în tubul metalic.* Aceste determinări se utilizează în cazul cînd lipsesc blocurile de prisme duble, pentru cantități mici de lichid.

2. Metoda de măsurare

Cu ajutorul refractometrului Zeiss se determină indicii de refracție ai lichidelor prin măsurarea unghiului limită de refracție a razelor de lumină, care pătrund din lichid în prisma măsurătoare. Schema optică de principiu a aparatului este dată în fig. 43, care explică apariția celor două cîmpuri de lumină și întuneric a căror suprafețe sînt în general diferite. Poziția liniei de separare a celor două cîmpuri este, pentru o prismă dată, o măsură a unghiului limită, deci a indicelui de refracție al lichidului.

Pentru determinarea precisă a poziției liniei de separare, cîmpul ocularului este gradat (arbitrar) de la —5 la 105. Dacă linia de separare cade între două gradații ale scării ocularului, scara se deplasează cu ajutorul unui șurub micrometric acționat de un tambur exterior gradat pînă la coincidența cu una din gradații (la zece gradații ale tamburului corespunde o diviziune a scării).

În acest caz, la numărul de gradații ale scării ocularului se adaugă (sau se scad) numărul de gradații ale tamburului. Corespondența între gradațiile citite direct pe scara ocularului și valoarea indicilor de refracție se determină cu ajutorul tabelelor speciale care însoțesc fiecare aparat.

În cazul unor cantități mici de lichid, pentru obținerea unei linii de separare netă, ocularul se acoperă cu un obturator metalic cu un orificiu central, acoperit într-o măsură mai mare sau mai mică de o plăcuță mobilă cu două orificii, unul mic și celălalt mare. Dacă se lucrează cu soluții clare, în fața deschiderii obturatorului se fixează orificiul mic al plăcuței; în cazul soluțiilor neclare sau în general în medii neomogene se lucrează cu orificiul mare al plăcuței.

Folosirea luminii albe pentru determinarea indicilor de refracție atrage după sine oarecare dificultăți de observare a liniei de separare,

Scanned with OKEN Scanner

care nu mai este netă, deoarece din cauza dispersiei luminii apar și raze colorate; pentru înlăturarea acestora se rotește la o poziție convenabilă inelul de deplasare a prismei Amici (compensatorul).

3. Modul de lucru

Determinările indicilor de refracție cu refractometrul Zeiss cuprind următoarele etape:

a) alegerea prismei și modului de lucru în funcție de natura și cantitatea disponibilă de lichid;

b) instalarea aparatului prin fixarea prismei corespunzătoare determinării, reglarea iluminării și a termostatării;

c) reglarea refractometrului cu ajutorul apei distilate, a prismelor sau a plăcuțelor de reglare. Reglarea se face la orice schimbare de prismă. Pentru aceeași prismă, se recomandă reverificarea reglării la schimbarea condițiilor de lucru în care s-a făcut reglarea (trecerea de la lumină albă la lumină monocromatică etc.). Reglarea trebuie făcută atît la prismele de imersie cît și la blocul termostatat de prisme;

d) determinarea propriu-zisă și evaluarea indicelui de refracție cu ajutorul tabelelor speciale;

e) curățirea perfectă a aparatului după terminarea determinărilor; se demontează prisma de lucru, care se introduce curată în cutia sa; la fel se procedează cu piesele anexă (tubul metalic etc.), prisma sau plăcuța de reglare etc.

Etapa a. Alegerea prismelor de lucru necesare determinării se face în funcție de datele prealabile asupra probei de lichid. În cazul cînd este vorba de un lichid cunoscut căruia i se verifică astfel puritatea, alegerea prismei de lucru se face pe baza indicelui de refracție cunoscut (din tabelele de constante, de exemplu din Man. Ing. Chimist, vol. II, Ed. Tehnică, 1953). Această valoare trebuie să se încadreze între limitele intervalului prismei alese (pag. 100).

Pentru lichide necunoscute sau soluții de concentrație necunoscută, alegerea prismei de lucru se face în general prin încercări, în cazul cînd laboratorul nu dispune de un refractometru de precizie mai mică dar mai rapid, care să permită determinarea ordinului de mărime al indicelui de refracție.

În general, pentru soluții apoase, alcoolice și eterice diluate se folosește prisma I.

Limita de concentrație, pentru diferite substanțe, pînă la care se poate folosi această prismă, este dată în tabela anexată la refractometrul Zeiss. Pentru soluțiile care depășesc aceste limite, precum și pentru soluții în alți solvenți, se folosesc prismele $L2-L10$.

În funcţie de cantitatea de lichid disponibilă şi natura lui se alege modul de determinare.

Etapa b. După alegere, prisma potrivită determinării se fixează la aparat. Prismele de imersie se fixează în modul următor: refractometrul este ţinut cu locaşul de fixare al prismei în sus şi prisma se introduce în locaşul ei, astfel ca ştiftul să intre în gaura specială a refractometrului. Se introduce inelul filetat de strîngere (comun tuturor prismelor) şi se roteşte cu mîna pînă la fixarea prismei de refractometru; cu ajutorul cheii circulare speciale se definitivează strîngerea inelului de fixare. La scoaterea prismei operaţiile se succed în ordine inversă.

Pentru ca determinările să fie exacte, suprafeţele de contact ale prismei şi refractometrului trebuie să fie bine curăţite de praf.

Spre deosebire de prismele de imersie, fiecare bloc de prisme duble are un inel de fixare; la montarea blocului, ştiftul intră în gaura specială a refractometrului, iar pentru fixare este suficientă strîngerea inelului cu mîna.

După fixarea prismei, refractometrul se aşază într-un suport special, care permite rotirea refractometrului în plan vertical şi orizontal pînă la poziţia dorită.

Pentru termostatare, în cazul prismelor de imersie, se foloseşte baia metalică emailată îmbrăcată cu pîslă. La baie se fixează un suport pentru refractometru, prevăzut cu o oglindă de iluminare, şi un suport (legat de primul) pentru o coroană metalică imobilă cu douăsprezece orificii numerotate în care se introduc paharele de sticlă cu proba de analizat. Baia metalică are un preaplin la care se leagă un tub de cauciuc cu o clemă. În baie se introduce un dispozitiv de alimentare, care constă dintr-un tub vertical terminat (la fundul băii) cu un inel circular cu orificii.

Pentru a regla temperatura băii, printr-o pîlnie legată de tubul vertical de umplere, se toarnă apă la temperatura dorită. Apa se răspîndeşte rapid, prin orificiile inelului, în toată masa de apă a băii şi temperatura se uniformizează; excesul de apă se elimină periodic prin preaplin. În cursul determinării, temperatura se controlează continuu cu un termometru.

O reglare uşoară şi mai eficace a temperaturii băii se obţine prin circularea lichidului din baie (apă, glicol, glicerină etc.) printr-un termostat.

Tubul vertical de umplere a băii şi preaplinul se leagă, prin tuburi de cauciuc sau de material flexibil, de racordurile corespunzătoare ale pompei termostatului.

Reglarea temperaturii blocului termostatat se face prin circularea lichidului de termostatare, prin camerele de încălzire ale prismei de iluminare şi de măsură, cu ajutorul pompei unui termostat.

Scanned with OKEN Scanner

Legăturile se fac în modul următor: unul din racordurile camerei prismei de măsurare se leagă cu un tub de cauciuc de unul din racordurile camerei prismei de iluminare, iar celelalte două racorduri rămase libere (cîte unul la fiecare cameră) se leagă la pompa termostatului. Lichidul de termostatare intră prin camera prismei de măsurare (fixă) și iese prin camera prismei de iluminare (mobilă). Pentru a controla temperatura blocului de termostatare al prismelor în camera prismei de măsurare se fixează cu un inel filetat rezervorul unui termometru (precizia necesară, minimum 0,1 °C).

Iluminarea prismelor se poate face în general (în afară de cazurile menționate cînd se va întrebuința lampa de sodiu) cu lumina albă a zilei sau cu un bec electric cu incandescență, de preferință mat (în lipsa lui se înfășoară becul într-o hîrtie translucidă pentru a obține o lumină difuză).

Lampa de sodiu anexată la refractometrul Zeiss este potrivită pentru toate măsurătorile de indici de refracție. Ea are o construcție robustă și nu necesită îngrijire specială de întreținere. Alimentarea lămpii se face de la rețea, printr-o bobină de șoc.

Etapa c. Pentru precizia determinărilor, o importanță deosebită are reglarea refractometrului, care este tot atît de importantă ca și citirile propriu-zise.

Sistemul de reglare al refractometrului Zeiss diferă în funcție de prismele folosite. Pentru prisma I reglarea se face cu apă distilată, pentru prismele *L*2 și *L*3 se folosesc prismele de reglare *L*2 și *L*3, iar pentru prismele *L*4—*L*10 reglarea se face cu ajutorul plăcuțelor de reglare respective.

În principiu, modul de reglare nu diferă la cele două tipuri de prisme. În cele ce urmează se descriu modurile de reglare a refractometrului pentru prismele: I, *L*2 și *L*3 și *L*4—*L*10.

Reglarea pentru prismele I se face cu ajutorul apei distilate. În cazul prismei I de imersie, refractometrul se fixează în suportul băii metalice; într-unul din orificiile coroanei metalice se introduce un pahar cu apă distilată, în care se introduce prisma refractometrului. Se aranjează poziția oglinzii din interiorul băii în așa fel încît să se obțină o iluminare bună a cîmpului, ceea ce corespunde următoarei condiții: razele reflectate de oglindă trec prin pahar și cad pe prismă aproximativ paralel cu suprafața ei polisată. Trebuie să se țină seama ca la fixarea inițială a poziției oglinzii de iluminare să nu se confunde linia de separare a celor două cîmpuri cu muchia vreunui obiect, aflat eventual în apropierea refractometrului. La o bună aranjare, modificarea poziției oglinzii are ca efect numai o variație în intensitatea celor două cîmpuri, dar linia de separare nu-și modifică poziția. Se umple baia cu apă și la uniformizarea temperaturii băii (și egalizarea temperaturilor, cu prisma

și apă distilată) se face citirea, adică se stabilește, cu ajutorul gradațiilor ocularului și a tamburului micrometric, poziția în ocular a liniei de separare a celor două cîmpuri.

Egalizarea temperaturii băii, probei și prismei are loc în aproximativ zece minute; ea se constată fie comparînd citirile termometrului din baie cu cele ale unui termometru (verificat) introdus în proba de analiză, fie observînd în ocular stabilirea definitivă a poziției liniei de separare.

Pentru un refractometru reglat corect, prisma dă următoarele citiri în cazul apei distilate la diferite temperaturi:

t°C	10	11	12	13	14	15	16	17	17,5	18	19
gradații prismă imersie I	16,3	16,15	16,0	15,85	15,7	15,5	15,3	15,1	15,0	14,9	14,7

t°C	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
gradații prismă imersie I	14,5	14,25	14,0	13,75	13,5	13,25	13,0	12,7	12,4	12,1	11,8

Pentru reglarea blocului termostatat de prisme I, refractometrul Zeiss se fixează în suportul cu picior, îndreptînd orificiul camerei prismei de iluminare spre sursa luminoasă. Introducerea probei de apă distilată (și bineînțeles și a probelor de altă natură) între prismele blocului se face ca la refractometrul Abbé (v. pag. 154).

După atingerea temperaturii constante, indicate de termometrul termostatului și a blocului prismelor și deci după stabilirea poziției liniei de separare (aproximativ zece minute de la pornirea termostatării), se face citirea.

Refractometrul reglat corect pentru blocul de prisme I indică un număr de gradații, care se calculează scăzînd din 100, numărul de gradații pentru prisma de imersie I la aceeași temperatură.

Exemplu. La 23° C linia de separare în cazul blocului de prisme I trebuie să se găsească la:

$$100 - 13{,}75 = 86{,}25 \text{ gradații.}$$

În cazul cînd gradațiile nu corespund la indicațiile tabelei date, avînd o abatere mai mare de 0,1 gradații, se procedează în modul următor: Tamburul micrometrului se așază la 0, se învîrte șurubul (rotița) de fixare (din cele trei rotițe dințate coaxiale, cea mai depărtată de corpul refractometrului) în sens invers acelor unui ceasornic, slăbind astfel tamburul micrometrului de rotița de reglare (așezată între tamburul micrometrului și șurubul de fixare). Cu ajutorul rotiței de reglare

Scanned with OKEN Scanner

se aduc gradațiile întregi (corespunzătoare valorii din tabelă la temperatura de lucru) în dreptul liniei de separare a cîmpului. Rotița de reglare se ține nemișcată în această poziție și se rotește tamburul micrometric (care acum se învîrtește liber) pînă cînd linia de reper coincide cu cifra care dă zecimala numărului corespunzător reglării. Ținînd fixe atît rotița de reglare cît și tamburul micrometrului, se strînge șurubul de fixare și se fac cîteva citiri în aceste condiții; dacă media citirilor diferă cu mai mult de 0,1 gradații (în cîmpul ocularului) față de valoarea necesară reglării, se repetă operația descrisă.

Reglarea pentru prismele L2 și L3 de imersie sau cu camere de termostatare se face cu ajutorul prismelor de reglare respective. Aceste două prisme au două fețe paralele egale constituind cei doi pereți laterali; cifra corespunzătoare citirii la o reglare corectă a refractometrului se găsește gravată pe prismă. Prisma are o bază mare polisată și în partea superioară, de asemenea perpendiculară pe fețele laterale, o suprafața paralelă dar mată; o altă față polisată formează cu baza un unghi diedru ascuțit.

Pentru reglare se fixează refractometrul în suportul cu picior, astfel încît suprafața de incidență a prismei de măsurare să fie orizontală. Se pune o picătură de monobromnaftalină, cu ajutorul unei baghete, pe suprafața polisată a prismei de măsurare și se suprapune prisma de reglare, astfel că axa longitudinală să fie paralelă cu axa prismei și simetrică, în limita aprecierii vizuale. Picătura de lichid nu trebuie să depășească suprafața de contact cu prisma de reglare, dar trebuie să fie suficient de mare pentru a o acoperi cu totul. În cazul cînd se îndeplinesc aceste condiții, privind de sus sau lateral prisma de reglare, se vor observa niște franje de interferență perfect paralele cu axa longitudinală a prismei de măsurare, în cazul unei suprapuneri corecte a prismei de reglare. Presînd cu atenție prisma de reglare pe prisma de măsurare, franjele de interferență dispar; în acest caz, suprapunerea corectă a prismei de reglare se verifică prin observația în ocularul refractometrului; deplasînd cu grijă prisma de reglare, poziția liniei de separare se modifică. Poziția corectă a prismei de reglare este dată de valoarea maximă citită în ocularul refractometrului. După amplasarea corectă a prismei, numărul citit trebuie să fie identic cu cel gravat pe prisma de reglare în cazul prismelor de imersie; în cazul blocului de prisme, valoarea citită trebuie să fie egală cu diferența dintre 100 și cifra gravată pe prisma respectivă de reglare. În cazul cînd valoarea citită diferă cu mai mult de 0,1 gradații față de cea corectă, se face punerea la punct conform indicațiilor de mai sus.

Reglarea pentru prismele L4—L10 se face cu ajutorul plăcuțelor de reglare. Modul de lucru este identic cu cel indicat în cazul prismelor de reglare. Plăcuțele de reglare sînt paralelipipedice cu o bază

şi faţă mică polisate şi cu celelalte feţe mate. Plăcuţa se suprapune cu o bază polisată pe prisma de măsurare şi cu faţa mică polisată către sursa luminoasă; şi în acest caz se foloseşte o picătură de monobromnaftalină. Pe fiecare plăcuţă se poate citi indicele de refracţie respectiv. Din tabelă se obţine, pentru fiecare indice de refracţie, numărul de gradaţii care trebuie citit la o reglare corectă a refractometrului Zeiss.

Etapa d constă din determinarea propriu-zisă. Modul de lucru diferă în funcţie de clasa de prisme folosită. În cazul prismelor de imersie, refractometrul se fixează în suportul din baia termostatată, se umplu paharele cu probele de studiat şi se aşază în orificiile coroanei-stativ. Se introduce prisma de imersie într-una din probe. După atingerea regimului constant de temperatură (v. etapa *c*) se face citirea.

Fiecare prismă are o tabelă specială de determinare a indicilor de refracţie din citirile făcute; alte tabele permit trecerea directă de la gradaţiile arbitrare ale scării ocularului la valoarea concentraţiilor unor soluţii analizate.

În cazul determinării indicelui de refracţie cu ajutorul unor prisme ajutătoare şi a unui tub metalic, pe suprafaţa polisată a prismei ajutătoare se toarnă cîteva picături de lichid (suficiente ca să acopere suprafaţa), se suprapune cu prisma de imersie, apoi ambele prisme sînt acoperite cu tubul metalic; se fixează capacul tubului metalic şi se introduce totul în baia de termostatare din care a fost scoasă coroana suport.

În cazul modului de lucru B, se procedează identic ca la refractometrul Abbé.

Etapa e. Pentru a asigura o corectă funcţionare a refractometrului Zeiss, aparatul trebuie bine întreţinut; se vor evita zgîrieturile şi şocurile mecanice şi se vor păstra piesele în condiţii de perfectă curăţenie.

Înainte şi după întrebuinţare, de asemenea după fiecare reglare şi determinare, prismele trebuie curăţate cu grije în modul următor: cu o cîrpă moale şi cu un solvent potrivit în funcţie de lichidul de analizat (apă distilată, alcool, eter, benzen, benzină etc.) se şterg suprafeţele prismelor. Se şterge apoi solventul cu o cîrpă moale uscată iar scamele rămase pe suprafeţele prismelor (polisate sau mate) se îndepărtează cu o periuţă curată folosită numai în acest scop.

Curăţirea părţilor metalice trebuie făcută cu grije mai ales în cazul cînd s-a lucrat cu soluţii acide, baze sau săruri.

După curăţire, toate piesele aparatului se introduc în cutiile lor; în lipsa acestora vor fi păstrate în locuri uscate şi ferite de praf.

Capitolul IX [1])

Interferometrul de laborator Zeiss

1. Principiul teoretic

Interferența luminei este aplicată în numeroase metode de măsură: distanțe sau grosimi mici, temperatura, presiunea, indici de refracție etc. Fenomenul este explicat prin natura ondulatorie a luminei [1] și pe baza principiului compunerii mișcărilor ondulatorii.

Ecuația unei mișcări ondulatorii armonice este de forma:

$$y = b \cos \frac{2\pi}{T}\left(t - \frac{x}{c}\right) = b \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right).$$

Sinusoida se deplasează de-a lungul axei OX cu o mișcare uniformă cu viteza c (undă progresivă) și se observă că ecuația are valori reale în tot intervalul $-\infty < x < +\infty$.

Lungimea de undă (perioadă în spațiu) este $\lambda = cT$ și T este perioada în timp, b este amplitudinea, iar b^2 este o măsură a intensității pentru o undă care se propagă în același mediu.

Mișcările tuturor punctelor în mediul de propagare sînt mișcări armonice simple cu o aceeași perioadă și amplitudine într-o direcție perpendiculară direcției de propagare a undei, dar mișcarea punctului de abscisă x prezintă o întîrziere în timp de $\frac{x}{c}$ sau o diferență de fază $\varphi = \frac{2\pi x}{\lambda}$.

Două puncte au mișcări în aceeași fază ($\varphi = 2h\pi$), dacă distanța între ele este un multiplu al lungimii de undă ($x = h\lambda$). În cazul cînd distanța este egală cu un număr impar de $\lambda/2$, mișcările sînt în opoziție de fază $[\varphi = (2h + 1)\pi]\cdot h$, ordinul de bandă este un număr întreg sau zero.

---

[1]) Elaborat de colectiv Ed. Tehnică.

Două unde cu aceeași amplitudine, lungime de undă și perioadă reprezentate prin:

$$y_1 = b \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) \text{ și } y_2 = b \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x+\delta}{\lambda}\right),$$

diferă printr-o diferență de fază constantă $\frac{2\pi\delta}{\lambda}$ (δ este diferența de drum, adică distanța dintre maximele undelor).

Conform principiului compunerii mișcărilor ondulatorii, unda rezultantă este dată de:

$$Y = b \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x}{\lambda}\right) + b \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x+\delta}{\lambda}\right) =$$

$$= 2b \cos \frac{\pi\delta}{\lambda} \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{x+\delta/2}{\lambda}\right).$$

Această ecuație reprezintă o undă cu aceeași lungime de undă și perioadă, ca undele componente, dar cu o amplitudine $2b \cos \frac{\pi\delta}{\lambda}$, care variază de la $2b$ la $-2b$, după valoarea diferenței de drum δ; în timp ce intensitatea fiecărei componente este proporțională cu b^2, intensitatea undei rezultate variază de la $4b^2$ la 0. Se observă deci că prin suprapunerea a două unde se poate obține și întuneric; fenomenul este denumit interferență.

Dacă $\frac{\pi\delta}{\lambda} = h\pi$ deci dacă $\delta = h\lambda$, (1)

intensitatea undei rezultante este maximă,

iar dacă $\frac{\pi\delta}{\lambda} = \left(h + \frac{1}{2}\right)\pi$, deci dacă $\delta = (2h+1)\frac{\lambda}{2}$ (2)

intensitatea rezultantă este zero.

Examinînd fig. 53 (fascicule fine monocromatice) în care $\overline{MN} = 2d$, $\overline{AO} = D$ și $\overline{OP} = z$, diferența de drum între razele MP și NP este:

$$\delta = \overline{MP} - \overline{NP} = \frac{4dz}{\overline{MP} + \overline{NP}}$$

și deoarece d și x sînt mici în comparație cu D se poate scrie $\overline{MP} \simeq \overline{NP} \simeq D$.

Rezultă

$$\delta = \overline{MP} - \overline{NP} = \frac{2dz}{D} \qquad (3)$$

Dacă δ este egal cu un număr întreg de lungimi de undă:

$$\delta = \frac{2dz}{D} = h\lambda \text{ sau } z = \frac{hD\lambda}{2d},$$

se obține un punct luminos cu maxim de intensitate în P iar dacă δ este egal cu un număr impar de $\frac{\lambda}{2}$ adică:

$$z = \frac{(h + \frac{1}{2})\, D\lambda}{2d}$$

cele două raze interferează dînd un punct întunecos.

Considerînd planul ecranului OP perpendicular pe planul MNP și dreapta PQ perpendiculară pe OP se observă că:

$$\overline{MQ}^2 - \overline{NQ}^2 = (d + z)^2 - (d - z)^2 = \overline{MP}^2 - \overline{NP}^2$$

și pentru distanțe $\overline{PQ}$ mici, $\overline{MQ} - \overline{NQ} \simeq \overline{MP} - \overline{NP}$; un maxim de intensitate în P corespunde cu un maxim în Q. Pe ecran se observă deci un număr de linii paralele, luminoase și întunecate, iar distanța între două linii succesive întunecate, respectiv luminoase ($h_2 - h_1 = 1$) este:

$$\frac{D\lambda}{2d} \tag{4}$$

Figura obținută pe ecranul OP se numește figura de interferență sau franjuri de interferență.

În cazul obișnuit fasciculele sînt relativ groase și figura de interferență este constituită din benzi alternative, întunecate și luminoase.



Fig. 53. Formarea franjurilor de interferență.

În centrul franjurilor de interferență ($h = 0$) se observă o bandă luminoasă (maxim de ordin zero), iar de o parte și de alta a benzii luminoase centrale se găsesc benzile întunecate (minimile de ordinul întîi) ș.a.m.d.

Trebuie să se remarce că interferența se produce numai în cazul undelor provenite din aceeași sursă, deoarece numai în acest caz sînt

coerente (razele trebuie să fie perfect monocromatice, cu diferențe de drum constante și cu stări identice de polarizare).

Dacă această condiție nu este îndeplinită, diferitele figuri de interferență se suprapun și dispar într-o iluminare generală, fără să se distingă franjurile.

Intensitatea maximelor este constantă în cazul razelor monocromatice.

În cazul luminei albe, maximul de ordin zero va fi alb, pe cînd celelalte vor fi colorate, intensitatea scăzînd de la centru spre periferia figurii; de la maximele de ordinul 5—6, diferențele între maxime și minime sînt greu de observat și se confundă într-o regiune cu intensitatea practic constantă.

Diferențele între comportarea luminii albe și monocromatice se explică prin lungimea de coerență mare a razelor monocromatice; prin această mărime se înțelege numărul de lungimi de undă de-a lungul cărora un fascicul interferează cu un alt fascicul coerent: această lungime crește pînă la cîteva mii o dată cu calitatea de monocromatism a fasciculului (intervalul λ foarte îngust), pe cînd în cazul luminii albe lungimea de coerență este foarte mică, de cîteva lungimi de undă. Din această cauză, în lumina albă, limitele de separare între maxime și minime nu sînt nete ci difuze.

În general, dacă razele de lumină trec prin medii diferite drumul optic este dat de suma:

$$l = \Sigma n_i D_i, \tag{5}$$

în care n_i și D_i sînt indicele de refracție, respectiv grosimea mediului i traversat de lumină; această relație arată posibilitatea de măsură a diferenței indicilor de refracție între două substanțe, prin măsurarea deplasării bandelor de interferență.

În cazul determinărilor de indici de refracție, prin metoda unghiului limită de refracție sau a deviației minime, determinarea se reduce la măsura unui unghi la a cărui citire se face eroarea de ± 10 secunde (în cel mai bun caz) ceea ce corespunde la o precizie de $\pm 7 \cdot 10^{-5}$. Aparatele bazate pe deviația minimă sînt cele mai indicate în cazul cînd este necesară determinarea valorii absolute a indicelui de refracție a substanțelor solide sau lichide.

Dacă trebuie să se măsoare diferențe mici în indicii de refracție a lichidelor și solidelor, sau dacă substanța cercetată este în stare de gaz, sînt indicate interferometrele care permit determinări cu o precizie de $\pm 5 \cdot 10^{-7}$ în cazul folosirii luminii albe și cu o precizie de $\pm 1 \cdot 10^{-7}$ în cazul luminii monocromatice (cu anumite perfecționări ale aparatului, se poate atinge o precizie de $\pm 1 \cdot 10^{-8}$).

Scanned with OKEN Scanner

Într-adevăr, din ecuaţia diferenţei de drum (3) şi (5), se observă că dacă grosimea mediului străbătut de lumină este 100 cm şi dacă drumul optic variază cu o lungime de undă (în vizibil $\lambda \cong 5 \cdot 10^{-5}$ cm) indicele de refracţie al substanţei variază cu:

$$\frac{5 \cdot 10^{-5}}{100} = 5 \cdot 10^{-7}.$$

Interferometrele permit uşor măsurarea unei variaţii de $\frac{\lambda}{5}$ în drumul optic, ceea ce corespunde la o precizie de $\pm 10^{-7}$ în măsurarea unei diferenţe a indicilor de refracţie (o precizie de 1000 ori mai mare decît a refractometrelor).

2. Principiul măsurării experimentale

Construcţia schematică a unui interferometru este indicată în fig. 54.

O fantă S_1 izolează un fascicul de raze al sursei A şi care prin cele două fante S_2' şi S_2'' se desface în două fascicule coerente care vor interfera. Cu ajutorul lentilei convergente L se obţine imaginea fantei S_1 în planul focal FF.

Prin micşorarea fantei S_1, de la un moment dat apar în imaginea ei din planul focal franjurile de interferenţă, care se pot examina cu o lunetă.

Dacă în drumul celor două fascicule definite de S_2' şi S_2'' se aşază două celule C_d şi C_s (dreapta şi stînga), identice şi umplute cu aer,

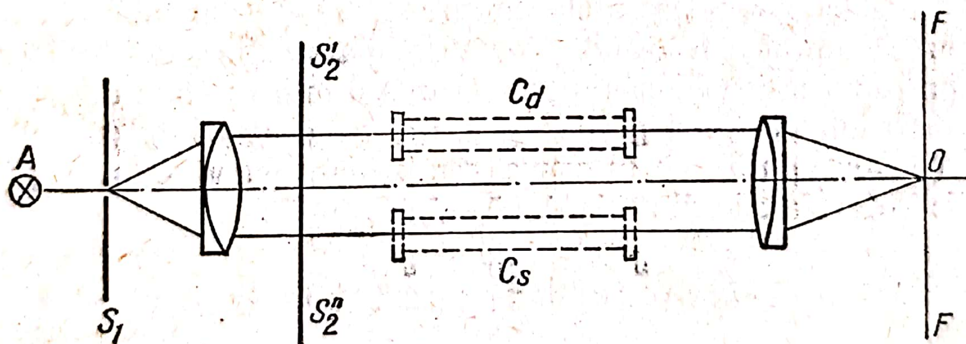


Fig. 54. Schema de principiu a unui interferometru.

poziţia benzilor de interferenţă rămîne neschimbată. Dar dacă aerul (indicele de refracţie n_a) dintr-o celulă este înlocuit treptat cu un alt gaz (indice de refracţie n_g), se constată că benzile de interferenţă se deplasează (distanţa între maxime şi minime rămîne bineînţeles identică, (v. ecuaţia 4).

Marcînd printr-un mijloc oarecare poziţia benzilor de interferenţă în situaţia iniţială, după înlocuirea totală a aerului cu gazul de cercetat, se constată că benzile s-au fixat într-o nouă poziţie care diferă de prima printr-un număr de benzi Δh (întreg sau fracţionar). Această deplasare se datoreşte faptului că modificarea indicelui de refracţie a unei celule cu $n_g - n_a$, este echivalentă cu schimbarea drumului optic parcurs de raza respectivă cu Δ. Din această deplasare a benzilor de interferenţă se poate calcula diferenţa indicilor de refracţie $\Delta n = n_d - n_s$, $(n_d > n_s)$, a celor două substanţe lichide sau gaze deoarece conform ecuaţiei (1):

$$\Delta = \lambda \Delta h, \tag{6}$$

în care: Δ este diferenţa între drumurile optice ale celor două raze;
λ — lungimea de undă de lucru;
Δh — numărul de benzi cu care s-a deplasat poziţia sistemului de benzi de interferenţă.

Din ecuacţiile (5) şi (6) se obţine:

$$\Delta = l_d - l_s = n_d D_d - n_s D_s$$

şi pentru celule egale:

$$\Delta = D(n_d - n_s). \tag{7}$$

Din ecuaţiile (6) şi (7) se obţine:

$$n_d - n_s = \frac{\lambda}{D} \Delta h. \tag{8}$$

În cercetările experimentale obişnuite, se determină concentraţia unui gaz în amestec folosind pentru comparaţie un gaz de referinţă. Să presupunem că în celula din dreapta a interferometrului se introduce amestecul de două gaze 1 şi 2 (de concentraţie $p\%$) cu indicii n_1 şi n_2 (în stare pură), iar în celula din stînga gazul diluant pur [1]. Indicii de refracţie din cele două celule vor fi:

$$n_d \text{ (dreapta)} = \frac{p}{100} n_2 + \frac{100 - p}{100} n_1 = n_1 + \frac{p}{100}(n_2 - n_1)$$

$$n_s \text{ (stînga)} = n_1$$

Rezultă că $n_d - n_s = \frac{p}{100}(n_2 - n_1)$ şi cu ecuaţia (8):

$$p = \frac{100\lambda}{D(n_2 - n_1)} \Delta h_0 \%, \tag{9}$$

în care Δh_0 se referă la 760 mm col. Hg şi 0°C.

Dacă măsurătorile se referă la altă presiune și temperatură, se calculează Δh_0 din ecuația:

$$\Delta h_0 = \Delta h F,$$

în care Δh este valoarea măsurată și F este factorul de temperatură și presiune:

$$F = \frac{760}{p}\left(1 + \frac{t}{273}\right),$$

în care t este temperatura de lucru (°C) și p este presiunea de lucru (mm col. Hg).

Se cunosc diferite sisteme pentru indicarea poziției maximului de ordinul zero, referitor la cazul cînd cele două celule sînt pline cu o aceiași substanță (de referință). La unele aparate în ocular se observă un fir reticular, care coincide cu poziția maximului de ordinul zero (la identitatea completă a celulelor).

Cel mai simplu sistem este cel care folosește ca referință tot un sistem de benzi de interferență, fix. În cazul întrebuințării luminii albe, maximul de ordinul zero este alb și deci se deosebește de celelalte. În ocularul acestor aparate, pentru celule identice, se observă două sisteme de benzi de interferență identice, așezate unul deasupra celuilalt, astfel încît benzile întunecate sau luminoase sînt în prelungire. În cazul cînd conținutul din celule diferă, unul din sistemele de benzi de interferență este deplasat.

În cazul ambelor sisteme, cu fir reticular sau cu sistem dublu de benzi, citirea deplasării poziției benzilor se face cu ajutorul unui șurub micrometric, care rotește o prismă în drumul fasciculului luminos, modificînd drumul optic și deci face posibilă revenirea în poziția inițială a sistemului de benzi.

3. Interferometrul Rayleigh-Haber-Lowe [2], [3]

Acest interferometru este folosit în special în măsurătorile de concentrație. Interferometrele folosite în R.P.R. sînt produse de Zeiss Jena. În paragrafele următoare se descrie modul de lucru și posibilitățile de aplicare a acestor aparate. Aparatele RHL produse de alte firme nu diferă de cel descris aci decît prin detalii constructive.

Descrierea. Aparatul se compune dintr-un tub metalic acoperitor (v. fig. 55) care în timpul lucrului este menținut orizontal de două picioare. La un capăt al acestui corp al interferometrului se găsește colimatorul *3* în care pătrund razele sursei de lumină *1* prin fanta *2*.

Scanned with OKEN Scanner

Razele sînt paralelizate de obiectiv şi sînt despărţite în două fascicule de fantele *4*.

Fasciculele trec prin celulele de măsură şi comparaţie *5*, jumătatea superioară a fasciculelor trece prin plăcuţele de compensare *6* şi *11* (*6* este mobilă, iar *11* este nemişcată) şi pătrunde în luneta *9* unde formează sistemul mobil de benzi de interferenţă vizibil în cîmpul ocularului *10*. Jumătatea inferioară a fasciculelor luminoase trece pe sub

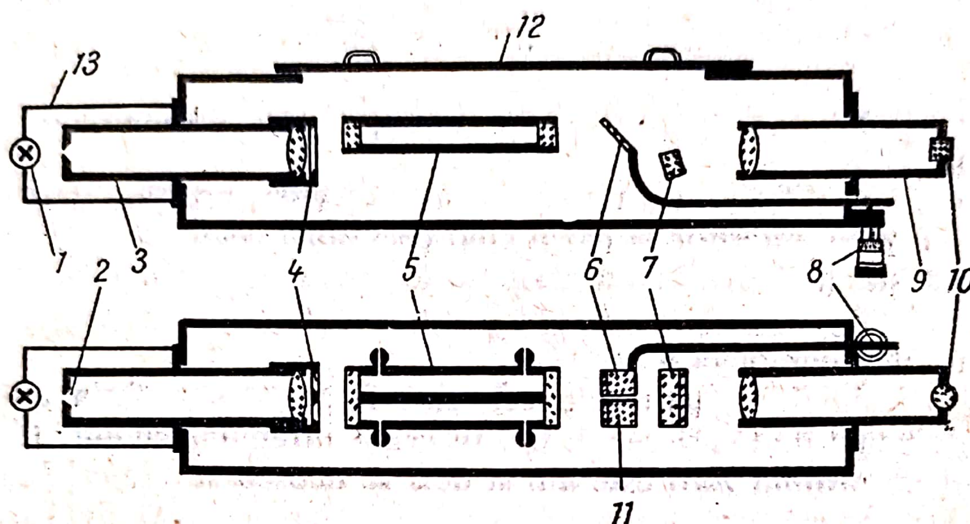


Fig. 55. Schema interferometrului Zeiss:

1 — sursa de lumină; *2* — fanta iniţială; *3* — colimator; *4* — fanta dublă; *5* — celule de gaz; *6* — compensator mobil, *7* — prisma pentru linia de separare; *8* — tamburul şurubului micrometric; *9* — luneta; *10* — ocular; *11* — compensator fix; *12* — capac; *13* — tub de iluminare.

camerele de măsură şi intră direct în luneta *9* unde formează sistemul de benzi de interferenţă fix, de referinţă.

Cele două sisteme de benzi sînt separate printr-o linie fină de demarcaţie prin acţiunea prismei *7*.

Pentru măsurarea Δh, readucerea sistemului mobil de benzi de interferenţă în poziţia iniţială (benzile ambelor sisteme în prelungire) se face cu ajutorul compensatorului *6* constituit dintr-o plăcuţă mobilă şi o plăcuţă fixă. Plăcuţa mobilă corespunde celulei cu fluidul de măsurat, iar plăcuţa fixă corespunde celulei cu fluidul etalon (de referinţă). Rotirea plăcuţei mobile se face printr-o pîrghie acţionată de un şurub micrometric cu un tambur *8*; prin rotirea plăcuţei cu un unghi mic, drumul optic al razei variază foarte mult.

În partea superioară, corpul cilindric al interferometrului are un capac *12*, care acoperă în timpul determinărilor deschiderea prin care se schimbă celulele. Fixarea corectă a celulelor de lucru în interferometru se face printr-un dispozitiv acţionat de un şurub exterior, aflat la partea inferioară a corpului aparatului.

Scanned with OKEN Scanner

Alimentarea sursei de lumină, constituită dintr-un bec cu incandescență (6 V; 1,8 W), se face cu un transformator 220 V/6 V. Aparatul dispune de celule duble, pentru gaze, de 100, 50, 25, 10 cm și pentru lichide, de 80, 40, 20, 10 și 5 mm (ultimele două permit și straturi de lichid de 1 mm grosime prin niște piese speciale).

Celulele de gaz au legăturile necesare pentru o circulare continuă a gazelor. Celulele de lichid au o cămașe de termostatare prevăzută cu agitator și termometru. La montare se va avea în vedere ca semnul roșu însemnat pe unul din capetele celulei să fie îndreptat spre ocular.

Fiecare celulă de gaz are marcată abaterea de la valoarea precisă a lungimii iar pe celulele de lichide sînt însemnate volumele de lichid necesare probelor.

Citirile se fac cu ajutorul tamburului șurubului micrometric; tamburul este împărțit în 100 părți egale, iar la o rotire completă tamburul avansează cu o gradație pe scara longitudinală 0—30. Gradațiile longitudinale se citesc ca sute, iar gradațiile tamburului, ca unități. Scara totală este astfel întinsă de la 0—3000.

Modul de lucru. Determinările interferometrice cu aparatul Zeiss sînt foarte simple. Înainte de determinarea propriu-zisă se pregătește aparatul în concordanță cu natura și domeniul de concentrație al substanțelor cu care se lucrează.

a) *Reglarea iluminării* este prima operație în pregătirea aparatului. Printr-o fereastră de observare, în tubul de iluminare, care acoperă o parte din colimator (*13* în fig. 55), se controlează imaginea filamentului, care trebuie să fie paralelă cu fanta colimatorului (*2* în fig. 55) și cît mai intensă; în același timp imaginea corespunde și cu o egală iluminare a celor două sisteme de benzi de interferență, despărțită printr-o linie fină, dar netă la observarea în ocular.

Reglarea se face prin șuruburile de calare ale monturii becului și prin învîrtirea monturii după slăbirea șurubului de fixare. După reglare se strînge șurubul de fixare.

b) *Stabilirea punctului zero* este a doua operație necesară în determinarea interferometrică. Se citește gradația tamburului corespunzătoare la suprapunerea perfectă a sistemelor de benzi de interferență pentru celule identice. Verificarea punctului zero se repetă înaintea fiecărei determinări, iar în cazul determinărilor în serie, la începutul fiecărei zile. Pentru stabilirea punctului zero se utilizează lumina albă iar celulele sînt umplute cu aer (de obicei). Se rotește tamburul șurubului micrometric astfel ca maximele de ordinul zero (sau mai bine limitele minimelor de ordinul întîi) să fie în prelungire. Se repetă citirea, deplasînd și readucînd la poziția de coincidență sistemul mobil de benzi prin

rotirea tamburului. Valoarea obţinută se scade din toate citirile ulterioare făcute în cursul determinărilor.

c) *Etalonarea aparatului* cuprinde stabilirea unor relaţii (reprezentate sub forma de tabele sau curbe) între concentraţie sau variaţiile de indici de refracţie ale probelor de cercetat şi gradaţiile tamburului pentru celule de diferite lungimi (etalonarea empirică) sau între numărul de benzi care măsoară deplasarea figurii de interferenţă Δh şi gradaţiile tamburului (etalonarea absolută).

Etalonarea empirică a interferometrului se face pentru fiecare pereche de substanţe cu care se lucrează (de analizat şi de referinţă) şi pentru fiecare celulă de o anumită lungime. În acest scop se prepară probe de diferite concentraţii (cunoscute precis), se introduc în celula aleasă pentru determinare (după criteriul expus mai jos) şi se citesc gradaţiile tamburului, corespunzătoare coincidenţei. Cu ajutorul valorilor obţinute se alcătuiesc tabele sau diagrame (n sau concentraţia în funcţie de gradaţiile tamburului) şi astfel se pot face interpolări pentru valorile intermediare necunoscute citind numai gradaţiile tamburului. Trebuie să se remarce că în acest mod de lucru, atît la ridicarea curbei de etalonare cît şi la determinarea propriu-zisă, substanţa de referinţă trebuie să fie identică (în celula de comparaţie), iar cunoaşterea valorii precise a indicelui de refracţie a substanţelor nu este necesară.

Etalonarea empirică a aparatului se aplică în special în cazul probelor lichide; în cazul gazelor prepararea probelor de concentraţie bine determinată este dificilă.

Etalonarea absolută este indicată în cazul gazelor; ea este independentă de substanţa folosită la referinţă şi de lungimea celulei alese şi depinde numai de lungimea de undă a razelor folosite. Interferometrul Zeiss foloseşte în acest scop o lampă cu vapori de mercur ($\lambda = 5461$ Å).

Etalonarea constă în notarea gradaţiilor tamburului (după scăderea valorii punctului de zero determinată în lumina albă, aproximativ 30), care corespund la deplasarea cu cîte o bandă a sistemului de benzi mobil faţă de cel fix.

Notarea gradaţiilor se face într-o tabelă, cum se arată mai jos:

h	Gradaţiile tamburului t	Δt
0	0	
1	29,6	29,6
2	59,2	29,6
3	88,9	29,7

Cu ajutorul acestor date se întocmeşte o altă tabelă care este folosită în determinările propriu-zise:

t	h	Δh
0	0	
10	0,34	0,34
20	0,68	0,34
30	1,01	0,33

După etalonarea aparatului se poate trece la determinarea propriu-zisă.

d) *Alegerea lungimii celulei de lucru* şi deci cunoaşterea intervalului de concentraţie interesant este impusă de determinare.

În cazul gazelor, pentru alegerea celulei de lucru este necesar să se cunoască: natura gazelor, indicii de refracţie respectivi (din tabele de constante) şi intervalul de concentraţie respectiv. Din ecuaţia (9) se obţine lungimea celulei:

$$D = \frac{100 \Delta h \lambda}{p\,(n_2 - n_1)}. \tag{10}$$

Pentru $\lambda \approx 5500$ Å $= 5{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm (întrebuinţată la etalonarea cu lumină monocromatică) se obţine pentru lungimea maximă a celulei:

$$D_{max} = \frac{5{,}5}{p_{max}\,(n_2 - n_1)} \text{ mm.}$$

Lungimea minimă a celulei se obţine din relaţia:

$$D_{min} = \frac{100 \Delta h \lambda}{p_{min}\,(n_2 - n_1)} \simeq \frac{100\,\frac{5{,}5 \cdot 10^{-4}}{30}}{p_{min}\,(n_2 - n_1)} \simeq \frac{2 \cdot 10^{-3}}{p_{min}\,(n_2 - n_1)} \text{ mm.}$$

Se alege o celulă cu o lungime intermediară între cele două valori calculate.

În tabela 8 se arată precizia măsurării în intervalul de concentraţie indicat pentru amestecul de diferite gaze şi aer (uscat, fără CO_2), în funcţie de lungimea celulei.

Se observă că la celule lungi, erorile sînt mici dar şi domeniul respectiv de concentraţii este mic (procente de volume).

Pentru lichide procedeul de alegere al celulei este similar cu cel descris la gaze; în cazul cînd nu se cunosc indicii de refracţie, ei se determină cu refractometrul Abbé sau de imersie.

Substanţele de referinţă se aleg dintre substanţele cu indici de refracţie apropiaţi de cei ai probei de cercetat; pentru gaze se utilizează în general aerul, iar pentru soluţii apoase diluate, apa distilată etc.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 8. Precizia măsurării în diferite domenii de concentrație și lungimi a celulei

Gazul	lungimea celulei							
	100 cm		50 cm		25 cm		10 cm	
	precizie	concentrație %	precizie	concentrație %	precizie	concentrație %	precizie	concentrație %
CO_2	0,014	35	0,028	70	0,056	100	0,14	100
CO	0,05	100	0,1	100	0,2	100	0,5	100
O_2	0,11	100	0,22	100	0,44	100	1,1	100
H_2S	0,006	15	0,012	30	0,024	60	0,06	100
N_2O	0,01	25	0,02	50	0,04	100	0,1	100
H_2	0,015	37	0,03	74	0,06	100	0,15	100
C_2H_6	0,0045	11	0,009	22	0,018	44	0,045	100
$C_4H_{10}O$ (eter etilic)	0,0018	4,5	0,0035	9	0,007	18	0,018	45
C_2H_2	0,007	17	0,014	34	0,028	68	0,07	100
C_6H_6	0,0015	3,6	0,003	7,2	0,006	14,4	0,015	36
C_2H_{14}	0,0013	3,2	0,0025	6,4	0,005	13	0,013	32
CH_4	0,015	37	0,03	74	0,06	100	0,15	100

e) *Determinarea.* Gazele analizate trebuie să fie curate și bine uscate; urme de vapori de apă întunecă imaginea benzilor de interferență și pot provoca erori. Gazele (proba și gazul de referință) se introduc în celule cu ajutorul unei pompe de cauciuc (celula cu proba corespunde plăcuței compensatoare mobile). Umplerea completă corespunde unei poziții definite a benzilor de interferență mobilă. Pentru asigurarea unei presiuni identice în ambele celule se recomandă următorul procedeu: cele două celule se leagă cu atmosfera prin capilare lungi de 60—80 cm și cu un diametru interior de aproximativ 2 mm.

În cazul cînd se analizează un curent continuu de gaz, egalizarea temperaturii probei și a etalonului se face prin trecerea gazului printr-o serpentină metalică. Trebuie să se remarce că din cauza fluctuațiilor mici de presiune, în cazul curgerii gazului, nu se poate observa o poziție fixă a benzilor și din această cauză rezultatul este dat de media a mai multor citiri.

Mai ales în cazul concentrațiilor mari trebuie să se facă corecția de temperatură și presiune necesare.

Valoarea citită și corectată Δh_0 (dacă este cazul) se introduce în ecuația (9) și se calculează concentrația gazului:

$$p = \frac{100 \times 546{,}1 \times 10^{-6}}{D\,(n_2 - n_1)}\,\Delta h_0\ \%.$$

La montarea celulelor pentru lichide se procedează în modul următor: se montează mai întîi cămașa de termostatare care se umple

Scanned with OKEN Scanner

pînă la limita superioară a ferestrei rotunde cu apă, sau cu alt lichid potrivit, şi apoi se introduc celulele astfel ca ştifturile lor să intre în locaşurile vaselor de termostatare. Se introduce termometrul şi cu ajutorul agitatorului se uniformizează temperaturile. La terminarea măsurătorilor, celulele se şterg foarte bine cu o hîrtie de filtru.

f) *Determinarea concentraţiilor în soluţii cu 3 sau mai mulţi componenţi.* În acest caz se utilizează absorbanţi selectivi care reţin total unul dintre componenţi. Se măsoară Δh pentru amestecul iniţial; după absorbţia selectivă se măsoară Δh al amestecului rămas faţă de acelaşi etalon ş.a.m.d. pînă cînd se ajunge la un amestec de doi componenţi, care se calculează obişnuit şi apoi se calculează succesiv concentraţia celorlalţi componenţi.

Deplasări cromatice. În cazul folosirii luminii albe se constată pentru anumite concentraţii ale probei că în ocular apar trei minime de ordinul întîi între care se găsesc două maxime de egală intensitate. Din această cauză citirile nu sînt concludente, diferenţele între cele două alternative posibile de citire fiind de ordinul a 20 gradaţii ale tamburului. La creşterea concentraţiei peste această concentraţie «critică» unul dintre cele două maxime scade în intensitate şi citirile devin univoce. În curba concentraţie - Δh, regiunile de deplasare cromatică apar ca discontinuităţi în care pentru fiecare concentraţie corespund cîte două valori posibile pentru Δh. Aceste regiuni de discontinuitate se repetă la intervale aproximativ constante şi depind de aparat şi de natura substanţei cercetată. Fenomenul este explicat prin suprapunerea dispersiilor substanţei analizate şi a compensatorului. Se reaminteşte că prin dispersie optică se înţelege $n_{\lambda_2} - n_{\lambda_1}$, deci diferenţa între indicii de refracţie corespunzători la două lungimi de undă [de exemplu H_α (C) şi H_β (F)]. Cunoscînd dispersia probei de analiză se pot folosi, pentru anumite domenii de concentraţie, compensatoare care să anuleze efectul de deplasare cromatică.

În determinările obişnuite se recomandă să se lucreze cu diferenţe mici de concentraţie ($\Delta h < 20$).

Bibliografie

1. G. Landsberg, Optica, Ed. Tehnică, 1958.
2. C. Zeiss, Jena, Laboratoriums Interferometer Gebrauchsanweisung.
3. W. Nebe, Konzentrationsbestimmungen mit dem Laboratoriumsinterferometer, Zeiss, Jena, 1955.

Tabele îndreptare

Tabela I. Notaţiile şi lungimile de undă ale liniilor spectrale folosite în refractometrie

Culoarea liniei	Elementul	Notaţiile liniei	Lungimea de undă λ (μ)	$\frac{1}{\lambda^2}$ (μ^{-2})	$\frac{1}{\lambda^3}$ (μ^{-3})	$\frac{1}{\lambda^4}$ (μ^{-4})
Roşie	K	A'	0,7665	1,7021	2,221	2,897
Roşie	O	A	0,7608 [1]	1,7277	2,271	2,985
Roşie	He	—	0,7065	2,0035	2,836	4,014
Roşie	Li	—	0,6708	2,3271	3,313	4,939
Roşie	He	r	0,6678	2,2423	3,358	5,028
Roşie	H	C, H_α, α	0,6563	2,3218	3,538	5,391
Roşie	Cd	—	0,6438	2,4127	3,748	5,821
Galbenă	Na	D	0,5893 [1]	2,8800	4,887	8,294
Galbenă	He	d, D_3, f	0,5876	2,8966	4,930	8,390
Galbenă	Hg	—	0,5791	2,9819	5,149	8,910
Galbenă	Hg	—	0,5770	3,0036	5,205	9,022
Verde	Hg	e	0,5461	3,3535	6,141	11,246
Verde	Tl	—	0,5350	3,4938	6,531	12,207
Verde	Cd	—	0,5086	3,8658	7,601	14,944
Verde	He	v	0,5016	3,9750	7,925	15,801
Albăstrie-verde	He	—	0,4922	4,1278	8,386	17,039
Albastră deschis	H	F, H_β, β	0,4861	4,2315	8,704	17,906
Albastră deschis	Cd	—	0,4800	4,3403	9,042	18,838
Albastră	He	c	0,4713	4,5017	9,551	20,265
Albastră	Cd	—	0,4678	4,5696	9,768	20,881
Albastră-violetă	He	i	0,4471	5,0015	11,185	25,015
Albastră-violetă	Hg	g	0,4358	5,2645	12,079	27,715
Violetă	H	G', H_γ, γ	0,4340	5,3080	12,229	28,175
Violetă	Hg	h	0,4047	6,1311	15,088	37,280
Violetă	Ca	H	0,3968	6,3506	16,001	40,317

[1] Valori medii pentru dublete.

Tabela II. Indicii de refracție ai apei pentru liniile spectrale ale hidrogenului, heliului și mercurului la temperaturi de la 0 pînă la 60°C

(Tilton și Taylor [1])

t°C	Lungimea de undă a liniei spectrale, în Å											
	7065 heliu	6678 heliu	6563 (*C*) hidrogen	5876 (*d*) heliu	5770 mercur	5461 (*e*) mercur	5016 heliu	4861 (*F*) hidrogen	4713 heliu	4471 heliu	4358 (*g*) mercur	4047 (*h*) mercur
0	1,33095	1,33182	1,33209	1,33400	1,33435	1,33544	1,33734	1,33811	1,33893	1,34042	1,34121	1,34376
5	1,33089	1,33175	1,33203	1,33394	1,33428	1,33537	1,33727	1,33804	1,33885	1,34035	1,34114	1,34368
10	1,33070	1,33157	1,33184	1,33374	1,33408	1,33518	1,33707	1,33784	1,33865	1,34015	1,34093	1,34348
15	1,33041	1,33127	1,33155	1,33344	1,33378	1,33487	1,33676	1,33753	1,33834	1,33983	1,34062	1,34316
20	1,33002	1,33088	1,33115	1,33304	1,33338	1,33447	1,33635	1,33712	1,33793	1,33942	1,34021	1,34274
25	1,32954	1,33040	1,33067	1,33256	1,33289	1,33398	1,33586	1,33663	1,33743	1,33892	1,33971	1,34239
30	1,32899	1,32984	1,33016	1,33199	1,33233	1,33341	1,33529	1,33606	1,33686	1,33835	1,33913	1,34166
35	1,32837	1,32922	1,32949	1,33136	1,33170	1,33277	1,33465	1,33541	1,33621	1,33770	1,33848	1,34100
40	1,32768	1,32853	1,32880	1,33066	1,33100	1,33207	1,33394	1,33470	1,33550	1,33698	1,33776	1,34028
45	1,32694	1,32778	1,32805	1,32990	1,33024	1,33131	1,33317	1,33393	1,33473	1,33621	1,33699	1,33950
50	1,32614	1,32697	1,32724	1,32909	1,32942	1,33049	1,33235	1,33310	1,33390	1,33537	1,33615	1,33866
55	1,32528	1,32611	1,32638	1,32822	1,32855	1,32962	1,33147	1,33222	1,33302	1,33449	1,33526	1,33776
60	1,32437	1,32520	1,32547	1,32730	1,32763	1,32869	1,33054	1,33129	1,33208	1,33355	1,33432	1,33681

Scanned with OKEN Scanner

Tabela III. Indicii de refracţie ai apei distilate pentru linia galbenă a sodiului
(Tilton şi Taylor [1])

t°C	n_D^t	t°C	n_D^t	t°C	n_D^t
0	1,33395	20	1,33299	40	1,33061
1	1,33395	21	1,33290	41	1,33046
2	1,33394	22	1,33280	42	1,33031
3	1,33393	23	1,33271	43	1,33016
4	1,33391	24	1,33261	44	1,33001
5	1,33388	25	1,33250	45	1,32985
6	1,33385	26	1,33240	46	1,32969
7	1,33382	27	1,33229	47	1,32953
8	1,33378	28	1,33217	48	1,32937
9	1,33374	29	1,33206	49	1,32920
10	1,33369	30	1,33194	50	1,32904
11	1,33364	31	1,33182	51	1,32887
12	1,33358	32	1,33170	52	1,32870
13	1,33352	33	1,33157	53	1,32852
14	1,33346	34	1,33144	54	1,32835
15	1,33339	35	1,33131	55	1,32817
16	1,33331	36	1,33117	56	1,32799
17	1,33324	37	1,33104	57	1,32781
18	1,33316	38	1,33090	58	1,32762
19	1,33307	39	1,33075	59	1,32744
				60	1,32725

Explicaţii la tabela IV

Pentru hidrocarburi sînt arătate datele Biroului American de Standarde şi ale Institutului de Petrol [2], completate cu datele lui Wibaut şi ale colaboratorilor lui [3] pentru cîteva hidrocarburi parafinice importante.

Constantele combinaţiilor cu sulf sînt luate aproape în întregime din lucrările lui Haines [4] şi ale colaboratorilor lui.

Pentru celelalte combinaţii organice s-au folosit în special datele Biroului de etalonare fizico-chimice din Bruxelles [5] iar densităţile şi indicii de refracţie sînt recalculaţi pentru temperatura standard de 20°C, din datele originale pentru 15°C şi coeficienţii de temperatură.

În aceeaşi ordine de idei, valorile d_4^{20}, n_C^{20} şi n_D^{20} sînt rotunjite pînă la 0,0001.

Pentru dispersia medie Δ_{FC} a combinaţiilor care conţin halogen, oxigen şi azot se indică datele experimentale pentru 15°C; acestea pot fi recalculate la nevoie pentru 20°C (cu o precizie pînă la 0,1—0,2%), considerînd dispersia relativă constantă:

$$\Delta_{FC}^{20} = \Delta_{FC}^{15} + \frac{n_C^{20} - n_C^{15}}{n_C^{15} - 1} \Delta_{FC}^{15}.$$

Tabela IV. Temperaturile de fierbere, densitățile, indicii de refracție, coeficienții lor de temperatură și dispersia lichidelor organice

A. Hidrocarburi

Denumirea	Temperatura de fierbere la 760 mm col. Hg	$\frac{\Delta t_f}{\Delta p}$ la 760 mm col. Hg	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t}\cdot 10^4$	Δ_{FC}^{20}	ω_{FC}^{20}	ω_{FCD}^{20}	δ_{FC}^{20}
Parafine												
n-Pentan	35,95	0,042	0,62624	9,70	1,35587	5,58	1,35769*)	5,78	61,3	17,24	17,15	97,9
2-Metil-butan	27,80	0,040	0,61972	10,02	1,35218	5,80	1,35396*)	5,90	60,9	17,30	17,21	98,3
n-Hexan	68,75	0,047	0,65943	9,06	1,37300	5,32	1,37499*)	5,40	65,0	17,43	17,34	98,6
2-Metil-pentan	60,30	0,049	0,65316	9,26	1,36961	5,38	1,37156*)	5,42	64,8	17,54	17,45	99,2
3-Metil-pentan	63,30	0,048	0,66435	9,14	1,37470	5,46	1,37662*)	5,46	64,4	17,19	17,12	96,9
2,2-Dimetil-butan	49,70	0,048	0,64919	9,42	1,36695	5,64	1,36887*)	5,52	64,9	17,69	17,60	99,9
2,3-Dimetil-butan	58,05	0,052	0,66166	9,10	1,37313	5,38	1,37509*)	5,40	65,2	17,47	17,38	98,5
n-Heptan	98,43	0,045	0,68376	8,50	1,38572	5,04	1,38764	5,06	66,9	17,34	17,26	97,8
2-Metil-ciclohexan	90,05	0,044	0,67859	8,58	1,38293	5,14	1,38485	5,16	66,8	17,45	17,36	98,4
2-Metil-ciclohexan	91,85	0,045	0,68713	8,61	1,38671	5,08	1,38864	5,10	67,1	17,35	17,27	97,7
2-Etil-pentan	93,48	0,045	0,69816	8,68	1,39147	5,08	1,39339	5,10	66,7	17,04	16,95	95,5
2,2-Dimetil-pentan	79,20	0,044	0,67385	8,77	1,38023	5,18	1,38215	5,20	67,6	17,78	17,68	100,3
2,3-Dimetil-pentan	89,78	0,045	0,69508	8,58	1,39005	5,00	1,39196	5,02	66,9	17,15	17,06	96,2
2,4-Dimetil-pentan	80,50	0,044	0,67270	8,87	1,37954	5,24	1,38145	5,26	66,4	17,50	17,41	98,7
3,3-Dimetil-pentan	86,06	0,045	0,69327	8,46	1,38897	4,96	1,39092	5,00	67,5	17,36	17,27	97,4
2, 2,3-Trimetil-butan	80,88	0,045	0,69011	8,57	1,38746	5,00	1,38944	5,04	68,6	17,70	17,62	98,8
n-Octan	125,75	0,048	0,70280	8,04	1,39562	4,82	1,39770*)	4,80	69,0	17,45	17,36	98,2
2, 2,4-Trimetil-pentan	99,10	0,052	0,69193	8,27	1,38945	4,93	1,39145	4,95	69,4	17,82	17,73	100,3
n-Nonan	150,80	0,050	0,71763	7,68	1,40342	4,60	1,40542	4,62	69,9	17,33	17,24	97,4
2, 2,5-Trimetil-hexan	124,08	0,048	0,70721	8,16	1,39771	4,86	1,39972	4,88	69,9	17,58	17,49	98,8
2,4,4-Trimetil-hexan	130,65	0,050	0,72381	7,69	1,40540	4,58	1,40745	4,60	71,1	17,54	17,46	98,2
3,3-Dietil-pentan	146,17	0,051	0,75359	7,25	1,41845	4,24	1,42051	4,28	71,3	17,04	16,96	94,6
2, 2, 3,3-Tetrametil-pentan	140,27	0,051	0,75666	7,41	1,42152	4,38	1,42360	4,40	72,7	17,25	17,16	96,1
2, 2, 3,4-Tetrametil-pentan	133,02	0,050	0,73895	7,51	1,41266	4,50	1,41472	4,52	71,5	17,33	17,24	96,8

Scanned with OKEN Scanner

2,2,4,4-Tetrametil-pentan	122,28	0,049	0,71947	7,80	1,40487	4,70	1,40694	4,70	72,5	17,91	17,81	100,8
2,3,3,4-Tetrametil-pentan	141,55	0,042	0,75473	7,33	1,42016	4,36	1,42222	4,38	72,1	17,16	17,08	95,5
Cicloparafine												
Ciclopentan	49,20	0,037	0,74542	10,04	1,40442	5,70	1,40649*)	5,58	70,3	17,40	17,31	94,3
Metil-ciclopentan	71,85	0,041	0,74869	9,44	1,40764	5,42	1,40983*)	5,40	72,4	17,77	17,68	96,7
Etil-ciclopentan	103,47	0,046	0,76647	8,67	1,41769	4,98	1,41981	5,02	73,2	17,53	17,44	95,5
1,1-Dimetil-ciclopentan ..	87,85	0,045	0,75448	9,16	1,41144	5,28	1,41356	5,30	73,4	17,84	17,74	97,3
cis-1,2-Dimetil-ciclopentan	99,53	0,046	0,77262	8,98	1,41997	5,04	1,42217	5,08	75,4	17,96	17,86	97,6
trans-1,2-Dimetil-ciclopentan	91,87	0,045	0,75144	9,03	1,40992	5,14	1,41200	5,18	72,5	17,68	17,60	96,5
cis-1,3-Dimetil-ciclopentan	91,72	0,045	0,74880	8,95	1,40865	5,18	1,41074	5,22	72,1	17,64	17,56	96,3
trans-1,3-Dimetil-ciclopentan	90,77	0,045	0,74479	9,06	1,40686	5,18	1,40894	5,22	72,5	17,81	17,73	97,3
n-Propil-ciclopentan	130,95	0,049	0,77633	8,22	1,42412	4,70	1,42626	4,74	74,4	17,54	17,46	95,8
Izopropil-ciclopentan	126,42	0,049	0,77653	8,02	1,42369	4,63	1,42582	4,64	74,3	17,54	17,45	95,7
1-Metil-1-etil-ciclopentan .	121,52	0,049	0,78093	8,33	1,42501	4,80	1,42718	4,84	75,0	17,65	17,56	96,0
cis-1-Metil-2-etil-ciclopentan	128,05	0,049	0,78522	8,24	1,42719	4,76	1,42933	4,76	74,2	17,37	17,28	94,5
1,1,2-Trimetil-ciclopentan	113,73	0,048	0,77252	8,53	1,42081	4,90	1,42298	4,94	74,9	17,80	17,71	97,0
1,1,3-Trimetil-ciclopentan	104,89	0,047	0,74825	8,67	1,40904	4,94	1,41119	4,98	74,0	18,09	18,00	98,9
cis, cis, trans-1,2,4-Trimetil-ciclopentan	116,73	0,048	0,76345	8,41	1,41644	4,82	1,41855	4,86	73,2	17,58	17,49	95,9
cis, trans, cis-1,2,4-Trimetil-ciclopentan	109,29	0,047	0,74727	8,54	1,42851	4,92	1,41060	4,96	72,3	17,70	17,61	96,8
Ciclohexan (punct de topire 6,55°C)	80,80	0,040	0,77867	9,44	1,42405	5,42	1,42630*)	5,44	75,2	17,74	17,65	96,6
Metil-ciclohexan	100,80	0,049	0,76939	8,62	1,42094	5,03	1,42312	5,06	75,3	17,89	17,80	97,9
1,1-Dimetil-ciclohexan	119,54	0,049	0,78094	8,18	1,42676	4,72	1,42900	4,76	77,0	18,04	17,95	98,6
n-Propil-ciclohexan	156,72	0,052	0,79360	7,79	1,43481	4,52	1,43705	4,54	77,3	17,78	17,69	97,4
Izopropil-ciclohexan	154,56	0,052	0,80221	7,77	1,43862	4,48	1,44087	4,52	77,5	17,67	17,58	96,6
1,1,3-Trimetil-ciclohexan	136,63	0,051	0,77883	7,83	1,42734	4,58	1,42955	4,60	77,0	18,02	17,93	98,9
n-Butil-ciclohexan	180,95	0,054	0,79918	7,42	1,43852	4,40	1,44075	4,40	77,5	17,67	17,38	97,0
Izobutil-ciclohexan	171,32	0,054	0,79521	7,71	1,43637	4,48	1,43861	4,50	77,5	17,76	17,67	97,4

*) Pentru linia *d* a heliului.

Tabela IV (continuare)

Denumire	Temperatura de fierbere la 760 mm col. Hg	$\frac{\Delta t_f}{\Delta p}$ la 760 mm col. Hg	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta t} \cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t} \cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t} \cdot 10^4$	Δ_{FC}^{20}	ω_{FC}^{20}	ω_{FCD}^{20}	δ_{FD}^{20}
Butil-ciclohexan secundar	179,34	0,054	0,81314	7,49	1,44446	4,36	1,44673	4,38	77,3	17,39	17,31	95,1
Butil-ciclohexan terţiar	171,59	0,054	0,81267	7,54	1,44467	4,40	1,44694	4,42	78,5	17,65	17,57	96,6
Hidrocarburi aromatice												
Benzen (punct de topire 5,53°C)	80,10	0,043	0,87901	10,55	1,49643	6,28	1,50112	6,35	167,0	33,64	33,33	190,0
Toluen	110,63	0,046	0,86694	9,24	1,49243	5,61	1,49693	5,67	160,4	32,57	32,28	185,0
Etil-benzen	136,19	0,049	0,86702	8,74	1,49162	5,34	1,49588	5,38	151,6	30,84	30,57	174,9
o-Xilen	144,41	0,050	0,88020	8,34	1,50100	5,07	1,50545	5,13	158,8	31,70	31,42	180,4
m-Xilen	139,10	0,049	0,86417	8,52	1,49283	5,18	1,49722	5,24	156,4	31,74	31,45	181,0
p-Xilen (punct de topire 13,26°C)	138,35	0,049	0,86105	8,59	1,49141	5,22	1,49582	5,28	157,1	31,97	31,69	182,4
n-Propil-benzen	159,22	0,051	0,86204	8,34	1,48799	4,96	1,49202	5,00	143,6	29,43	29,18	166,6
Izopropil-benzen	152,39	0,051	0,86179	8,44	1,48744	4,94	1,49145	4,99	142,7	29,28	29,03	165,6
1-Metil-2-etil-benzen	165,15	0,052	0,88069	8,17	1,50028	4,89	1,50456	4,93	151,8	30,34	30,08	172,4
1-Metil-3-etil-benzen	161,30	0,051	0,86452	8,22	1,49238	5,01	1,49660	5,06	150,0	30,46	30,21	173,5
1-Metil-4-etil-benzen	161,99	0,051	0,86118	8,19	1,49079	4,96	1,49500	5,01	149,7	30,51	30,25	173,8
1, 2,3-Trimetil-benzen	176,08	0,053	0,89438	7,86	1,50952	4,79	1,51393	4,82	157,2	30,86	30,59	175,8
1, 2,4-Trimetil-benzen	169,35	0,052	0,87582	8,00	1,50047	4,88	1,50484	4,93	156,0	31,17	30,90	178,1
1, 3,5-Trimetil-benzen	164,72	0,051	0,86518	8,11	1,49507	4,96	1,49937	5,00	153,6	31,02	30,75	177,5
n-Butil-benzen	183,27	0,054	0,86013	7,95	1,48591	4,73	1,48979	4,77	137,2	28,23	28,01	159,5
Izobutil-benzen	172,76	0,053	0,85321	8,09	1,48260	4,86	1,48646	4,92	137,1	28,41	28,18	160,7
Butil-benzen secundar	173,30	0,053	0,86207	8,02	1,48633	4,79	1,49020	4,82	137,1	28,19	27,97	159,0
terţ Butil-benzen	169,12	0,053	0,86650	8,16	1,48877	4,85	1,49266	4,90	137,9	28,21	28,01	159,1
1,2-Dietil-benzen	183,42	0,053	0,87996	7,99	1,49935	4,77	1,50346	4,81	146,3	29,30	29,06	166,2
1,3-Dietil-benzen	181,10	0,053	0,86394	8,04	1,49146	4,80	1,49552	4,85	144,2	29,34	29,11	166,9
1,4-Dietil-benzen	183,75	0,054	0,86196	7,94	1,49075	4,76	1,49483	4,80	145,0	29,54	29,31	168,2

Scanned with OKEN Scanner

B. Derivați halogenați

Tabela IV (continuare)

Denumire	Temperatura de fierbere la 760 mm col. Hg	$\frac{\Delta t_f}{\Delta p}$ la 760 mm col. Hg	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t}\cdot 10^4$	Δ_{FC}^{15}
Iodură de metil	42,5	0,036	2,2790	27,9	1,5257	6,5	1,5312*)	6,5*)	183,3
Iodură de metilen	—	—	3,3212	26,8	1,7310	6,1	1,7411	6,4	275,8
Cloroform	61,2	0,038	1,4891	18,6	1,4430	5,8	1,4456	5,9	90,4
Bromoform	149,5	0,049	2,8905	25,9	1,5924	5,6	1,5977	5,7	181,5
Tetraclorură de carbon ..	76,75	0,044	1,5939	19,9	1,4574	5,4	1,4603	5,5	96,5
Bromură de etil	38,4	0,036	1,4606	20,3	1,4220	5,5	1,4248	5,6	95,0
Iodură de etil	72,3	0,040	1,9358	22,5	1,5090	6,2	1,5137	6,3	165,7
Clorură de etilenă	83,5	0,045	1,2528	14,5	1,4427	5,0	1,4450	5,1	85,8
Bromură de etilenă	131,65	0,048	2,1806	20,9	1,5345	5,8	1,5387	5,8	142,5
Clorură de propil........	46,6	0,037	0,8923	12,3	1,3866	5,2	1,3887*)	5,4	72,1
Clorură de izopropil	34,8	0,034	0,8616	12,6	1,3762	5,5	1,3783	5,6	72,0
Bromură de propil	71,0	0,034	1,3514	16,6	1,4318	5,2	1,4344	5,2	94,4
Bromură de izopropil	59,4	0,037	1,3139	16,7	1,4229	5,6	1,4256	5,7	95,4
Clorură de butil	78,5	0,041	0,8865	10,9	1,4003	5,0	1,4024*)	5,1	70,2
Clorură de izobutil	68,8	0,042	0,8775	11,1	1,3962	5,2	1,3984	5,2	72,5
Clorură de terț butil	50,7	0,036	0,8414	12,0	1,3830	5,2	1,3852*)	5,2	73,2
Bromură de butil.	101,6	0,051	1,2757	14,5	1,4369	5,0	1,4398	5,0	93,5
Clor-benzen	132,0	0,049	1,1063	10,8	1,5197	5,4	1,5248	5,4	172,3
Brom-benzen	156,1	0,053	1,4950	13,5	1,5546	4,8	1,5601	4,9	193,6
Iod-benzen	188,4	0,057	1,8307	15,2	1,6129	5,3	1,6202*)	5,5	253,9
α-Brom-naftalină (punct de topire 6,2°C)	281,2	—	1,4834	10,1	1,6494	4,4	1,6582	4,4	325,5(20°)
C. Combinații oxigenate									
Alcool metilic	64,6	0,035	0,7915	9,3	1,3270	4,0	1,3286	3,9	54,9
Alcool etilic	78,3	0,033	0,7894	8,5	—	—	1,3613	4,0	—
Alcool propilic	97,2	0,038	0,8035	7,9	1,3832	3,7	1,3854	3,8	67,7
Alcool izopropilic	82,4	0,034	0,7851	8,2	—	3,4	1,3773	3,9	—
Alcool butilic	117,9	0,037	0,8096	7,5	1,3972	3,9	1,3993	3,9	69,9

*) Pentru linia *d* a heliului.

Tabela IV (continuare)

Denumire	Temperatura de fierbere la 760 mm col. Hg	$\frac{\Delta t_f}{\Delta p}$ la 760 mm col. Hg	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t}\cdot 10^4$	Δ_{FC}^{15}
Alcool izobutilic	108,0	0,035	0,8020	7,6	1,3938	3,8	1,3958	3,9	70,1
Alcool butilic secundar ..	99,5	0,040	0,8069	7,9	1,3950	4,6	1,3970	4,9	70,4
Alcool alilic	97,0	0,040	0,8508	8,7	1,4097	4,1	1,4125*)	4,1	96,6
Etilen-glicol	197,8	0,050	1,1136	7,0	1,4296	2,6	1,4318	2,6	73,9
Glicerină	290,5	—	1,2613	6,2	1,4721	2,2	1,4744	2,2	80,7
Eter dietilic	34,6	0,036	0,7135	11,5	1,3510	5,6	1,3528	5,6	62,4
Acetonă	56,2	0,039	0,7905	11,1	1,3571	4,9	1,3591	5,0	67,5
Dietil-cetonă	102,0	0,038	0,8143	9,6	1,3905	4,5	1,3927*)	4,5	71,1
Anhidridă acetică.	140,0	—	1,0810	12,0	1,3881	3,9	1,3902*)	4,1	71,6
Acid formic (punct de topire 8,4°C)	100,7	0,040	1,2203	12,4	1,3695	3,8	1,3716	3,8	71,0
Acid acetic (punct de topire 16,6°C)	118,2	0,042	1,0493	11,2	1,3698	3,7	1,3720*)	3,8	68,6
Acid propionic	141,3	0,043	0,9933	10,8	1,3846	3,8	1,3869*)	3,8	69,7
Acid butiric	164,0	0,045	0,9579	9,9	1,3959	4,2	1,3980	4,3	70,7
Acid izobutiric	154,7	0,046	0,9479	10,1	1,3913	4,0	1,3945*)	4,0	70,6
Acid valerianic	186,3	0,047	0,9392	9,0	1,4061	4,2	1,4084*)	4,2	73,5
Acid izovalerianic........	176,5	0,046	0,9262	9,1	1,4010	4,1	1,4033*)	4,1	75,1
Formiat de etil.	54,2	0,037	0,9225	12,9	1,3583	4,4	1,3603*)	4,4	63,8
Acetat de etil	77,1	0,041	0,9006	12,0	1,3707	4,8	1,3726*)	4,9	65,6
Oxalat de etil	185,4	0,052	1,0785	11,6	1,4081	4,1	1,4103*)	4,2	75,0
Alcool benzilic	205,4	0,050	1,04535	7,7	1,5358	4,0	1,5405	4,0	172,5
Acetofenonă (punct de topire 19,6°C)	202,0	0,055	1,02810	8,6	1,5285	4,5	1,5340	4,6	200,5
Benzoat de etil	212,4	0,057	1,0465	9,3	1,5010	3,9	1,5055	4,1	163,5
Ciclopentanonă	130,6	0,048	0,9487	9,7	1,4348	4,0	1,4372*)	4,2	81,9
Ciclohexanonă	155,7	0,048	0,9465	8,9	1,4478	3,6	1,4502	3,7	86,2
Dioxan (punct de topire 11,8°C)	101,4	0,043	1,03361	11,3	1,4202	4,2	1,4223	4,3	73,3

Scanned with OKEN Scanner

D. Combinații cu azot

Trietil-amină	89,35	0,042	0,72805	9,0	1,3986	5,4	1,4010	5,4	83,6
Acetonitril	81,6	0,040	0,7820	10,8	1,3422	4,6	1,3437	4,6	57,9
Anilină (punct de topire 6,1°C)	184,4	0,051	1,0218	8,6	1,5792	5,1	1,5861	5,2	250,7
Metil-anilină	196,2	0,053	0,9862	8,0	1,5641	5,2	1,5710	5,3	250,5
Dimetil-anilină (punct de topire 2,45°C)	194,1	0,053	0,9561	8,05	1,5516	4,8	1,5583	5,0	246,2
Benzo-nitril	191,1	0,047	1,0051	8,8	1,5229	4,8	1,5284	4,8	193,5
Piridină	115,5	0,043	0,9828	10,0	1,5052	5,1	1,5099	5,2	168,1
Chinolină	237,1	0,057	1,0937	7,95	1,6193	—	1,6269	4,8	—
Piperidină	106,4	0,044	0,8613	9,2	1,4501	4,7	1,4529	4,8	92,6
Nitro-metan	101,2	0,045	1,1380	13,5	1,3793	4,2	1,3820	4,2	91,3
Nitro-benzen (temperatura de topire 5,7°C)	210,8	0,048	1,2034	9,9	1,5455	4,6	1,5524	4,6	254,0

E. Combinații cu sulf

Denumire	Temperatura de fierbere la 760 mm col. Hg	$\frac{\Delta t_f}{\Delta p}$ la 760 mm col. Hg	d_4^{20}	$-\frac{\Delta d}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_C^{20}	$-\frac{\Delta n_C}{\Delta t}\cdot 10^4$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n_D}{\Delta t}\cdot 10^4$	Δ_{FC}^{20}	ω_{FC}^{20}	ω_{FCD}^{20}	δ_{FC}^{20}
Sulfură de carbon	46,25	0,042	1,2631	14,9	1,6182	7,7	1,6277	7,8	341,4	55,22	54,39	270,3
Etil-mercaptan	35,0	—	0,83914	11,96	1,42810	6,48	1,43105	6,52	102,6	23,97	23,80	122,3
terț Butil-mercaptan	64,2	—	0,80020	10,91	1,42046	6,35	1,42320	6,23	94,5	22,48	22,33	118,1
n-Amil-mercaptan	126,5	—	0,84209	8,92	1,44420	5,08	1,44692	5,12	94,0	21,16	21,03	111,6
Metil-etil sulfură	66,7	—	0,84221	10,76	1,43747	5,94	1 44035	5,98	101,2	23,13	22,98	120,2
Dietil sulfură	92,1	0,040	0,83623	9,98	1,44015	5,62	1,44298	5,64	98,3	22,33	22,19	117,5
Trimetilen-sulfură	95,0	—	1,02000	10,33	1,50660	5,67	1,51020	5,78	126,2	24,91	24,74	123,7
Tetrahidro-tiofen	120,9	—	0,99869	9,41	1,50154	5,20	1,50483	5,21	114,1	22,75	22,60	114,2
Dimetil-disulfură	109,6	—	1,06250	11,12	1,52163	5,88	1,52592	5,94	152,0	29,14	28,90	143,1
Dietil-disulfură	152,6	—	0,99311	9,79	1,50354	5,28	1,50731	5,33	132,6	26,33	26,14	133,5
Tiofen	84,1	0,043	1,06485	11,76	1,52403	6,25	1,52890	6,33	173,2	33,05	32,75	162,6

*) Pentru linia *d* a heliului.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela V. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de alcool metilic la 15, 17,5 și 20°C (Doroșevski și Dvorjancik [6])

Alcool metilic, % greutate	n_D^{15}	$n_D^{17,5}$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n}{\Delta t}\cdot 10^4$
0	1,33339	1,33320	1,3330	—
5	1,33453	1,33429	1,3340	1,0
10	1,33584	1,33559	1,3353	1,0
15	1,33730	1,33702	1,3367	1,2
20	1,33879	1,33844	1,3381	1,4
25	1,34022	1,33980	1,3394	1,6
30	1,34138	1,34091	1,3404	1,9
35	1,34235	1,34180	1,34125	2,2
40	1,34308	1,34248	1,3419	2,4
45	1,34359	1,34294	1,3423	2,6
50	1,34378	1,34308	1,3424	2,8
55	1,34365	1,34290	1,34215	2,9
60	1,34327	1,34250	1,3417	3,1
65	1,34272	1,34192	1,3411	3,2
70	1,34179	1,34094	1,3401	3,4
75	1,34067	1,33980	1,3389	3,5
80	1,33925	1,33835	1,33745	3,6
85	1,33749	1,33657	1,33565	3,7
90	1,33545	1,33450	1,33355	3,9
95	1,33309	1,33212	1,33125	3,9
100	1,33057	1,32957	1,3286	4,0

Tabela VI. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de alcool etilic la 15, 17,5 și 20°C (Doroșevski [6])

Alcool etilic, ¾ greutate	n_D^{15}	$n_D^{17,5}$	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n}{\Delta t}\cdot 10^4$
0	1,33345	1,33320	1,33297	0,9
5	1,33675	1,33642	1,33616	1,1
10	1,34020	1,33992	1,33962	1,2
15	1,34395	1,34363	1,34326	1,5
20	1,34779	1,34739	1,34695	1,7
25	1,35145	1,35100	1,35044	2,2
30	1,35470	1,35415	1,35349	2,6
35	1,35730	1,35668	1,35594	2,9
40	1,35949	1,35877	1,35800	3,1
45	1,36135	1,36056	1,35973	3,3
50	1,36290	1,36204	1,36117	3,5
55	1,36408	1,36323	1,36233	3,6
60	1,36505	1,36420	1,36328	3,7
65	1,36586	1,36496	1,36402	3,7
70	1,36645	1,36553	1,36455	3,9
75	1,36678	1,36584	1,36482	3,9
80	1,36690	1,36588	1,36489	4,0
85	1,36678	1,36572	1,36471	4,0
90	1,36626	1,36521	1,36419	4,1
95	1,36518	1,36411	1,36310	4,0
100	1,36330	1,36230	1,36130	4,0

Scanned with OKEN Scanner

Tabela VII. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de alcool propilic și alcool izopropilic la 15 și 20°C
(Doroșevski și Dvorjancik [6])

Alcool % greutate	Alcool propilic n_D^{15}	Alcool propilic n_D^{20}	Alcool propilic $-\frac{\Delta n}{\Delta t}\cdot 10^4$	Alcool izopropilic n_D^{15}	Alcool izopropilic n_D^{20}	Alcool izopropilic $-\frac{\Delta n}{\Delta t}\cdot 10^4$
0	1,3333	1,3330	—	1,3333	1,3330	—
10	1,3429	1,3422	1,4	1,3427	1,3421	1,3
20	1,3523	1,3515	1,8	1,3522	1,3512	2,1
30	1,3591	1,3579	2,4	1,3601	1,3588	2,6
40	1,3652	1,3639	2,6	1,3655	1,3640	3,0
50	1,3706	1,3691	3,0	1,3700	1,3684	3,2
60	1,3756	1,3740	3,2	1,3736	1,3719	3,5
70	1,3797	1,3780	3,4	1,3764	1,3746	3,6
80	1,3832	1,3814	3,6	1,3785	1,3766	3,8
90	1,3860	1,3842	3,6	1,3797	1,3777	4,0
100	1,3873	1,3854	3,8	1,3792	1,3773	3,9

Tabela VIII. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de glicerină
(Hoyt [7])

Glicerină, % greutate	n_D^{20}	Glicerină, % greutate	n_D^{20}	Glicerină, % greutate	n_D^{20}	Glicerină, % greutate	n_D^{20}
0	1,33303	25	1,36404	50	1,39809	75	1,43534
1	1,33416	26	1,36536	51	1,39958	76	1,43683
2	1,33530	27	1,36669	52	1,40107	77	1,43832
3	1,33645	28	1,36802	53	1,40256	78	1,43982
4	1,33762	29	1,36936	54	1,40405	79	1,44135
5	1,33880	30	1,37070	55	1,40554	80	1,44290
6	1,33999	31	1,37204	56	1,40703	81	1,44450
7	1,34118	32	1,37338	57	1,40852	82	1,44612
8	1,34238	33	1,37472	58	1,41001	83	1,44770
9	1,34359	34	1,37606	59	1,41150	84	1,44930
10	1,34481	35	1,37740	60	1,41299	85	1,45085
11	1,34604	36	1,37874	61	1,41448	86	1,45237
12	1,34729	37	1,38008	62	1,41597	87	1,45389
13	1,34834	38	1,38143	63	1,41746	88	1,45539
14	1,34980	39	1,38278	64	1,41895	89	1,45689
15	1,35106	40	1,38413	65	1,42044	90	1,45839
16	1,35233	41	1,38548	66	1,42193	91	1,45989
17	1,35361	42	1,38683	67	1,42342	92	1,46139
18	1,35490	43	1,38818	68	1,42491	93	1,46290
19	1,35619	44	1,38953	69	1,42640	94	1,46443
20	1,35749	45	1,39089	70	1,42789	95	1,46597
21	1,35879	46	1,39227	71	1,42938	96	1,46752
22	1,36010	47	1,39368	72	1,43087	97	1,46909
23	1,36141	48	1,39513	73	1,43236	98	1,47071
24	1,36272	49	1,39660	74	1,43385	99	1,47234
						100	1,47399

Scanned with OKEN Scanner

Tabela IX. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de etilen-glicol la 20°C (Fogg și colaboratorii [8])

Glicol, % greutate	n_D^{20}	Glicol, % greutate	n_D^{20}	Glicol, % greutate	n_D^{20}
0	1,33300	40	1,37275	80	1,41315
10	1,34242	50	1,38313	90	1,42262
20	1,35238	60	1,39336	100	1,43188
30	1,36253	70	1,40340		

Tabela X. Indicii de refracție ai soluțiilor apoase de zaharoză (scara internațională din anul 1936)

Zaharoză, % greutate	n_D^{20}	Zaharoză, % greutate	n_D^{20}	Zaharoză, % greutate	n_D^{20}	Zaharoză, % greutate	n_D^{20}
0	1,33299	22	1,36719	44	1,4076	66	1,4555
1	1,33443	23	1,36888	45	1,4096	67	1,4579
2	1,33588	24	1,37059	46	1,4117	68	1,4603
3	1,33733	25	1,3723	47	1,4137	69	1,4627
4	1,33880	26	1,3740	48	1,4158	70	1,4651
5	1,34027	27	1,3758	49	1,4179	71	1,4676
6	1,34176	28	1,3775	50	1,4200	72	1,4700
7	1,34326	29	1,3793	51	1,4221	73	1,4725
8	1,34477	30	1,3811	52	1,4242	74	1,4749
9	1,34629	31	1,3829	53	1,4264	75	1,4774
10	1,34783	32	1,3847	54	1,4285	76	1,4799
11	1,34937	33	1,3865	55	1,4307	77	1,4825
12	1,35093	34	1,3883	56	1,4329	78	1,4850
13	1,35250	35	1,3902	57	1,4351	79	1,4876
14	1,35408	36	1,3920	58	1,4373	80	1,4901
15	1,35567	37	1,3939	59	1,4396	81	1,4927
16	1,35728	38	1,3958	60	1,4418	82	1,4954
17	1,35890	39	1,3978	61	1,4441	83	1,4980
18	1,36053	40	1,3997	62	1,4464	84	1,5007
19	1,36218	41	1,4016	63	1,4486	85	1,5033
20	1,36384	42	1,4036	64	1,4509		
21	1,36551	43	1,4056	65	1,4532		

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XI. **Corecțiile de temperaturi pentru analiza refractometrică a soluțiilor apoase de zaharoză**
(scara internațională din anul 1936)

t°C	Procentul de zaharoză														
	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
	Se scade din procentul de zaharoză găsit														
10	0,50	0,54	0,58	0,61	0,64	0,66	0,68	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75	0,76	0,78	0,79
11	0,46	0,49	0,53	0,55	0,58	0,60	0 62	0,64	0,65	0,66	0,67	0,68	0,69	0,70	0,71
12	0,42	0,45	0,48	0,50	0,52	0,54	0,56	0,57	0,58	0,59	0,60	0,61	0,61	0,63	0,63
13	0,37	0,40	0,42	0,44	0,46	0,48	0,49	0,50	0,51	0,52	0,53	0,54	0,54	0,55	0,55
14	0,33	0,35	0,37	0,39	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,45	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48
15	0,27	0,29	0,31	0,33	0,34	0,34	0,35	0,36	0,37	0,37	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40
16	0,22	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28	0,28	0,29	0,30	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32	0,32
17	0,17	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24
18	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16
19	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
	Se adaugă la procentul de zaharoză găsit														
21	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
22	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,16	0.16	0,16	0,16	0,16	0,16
23	0,19	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
24	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32
25	0,33	0,35	0,36	0,37	0,38	0,38	0,39	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40
26	0,40	0,42	0,43	0,44	0,45	0,46	0,47	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
27	0,48	0,50	0,52	0,53	0,54	0,55	0,55	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56	0,56
28	0,56	0,57	0,60	0,61	0,62	0,63	0,63	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
29	0,64	0,66	0,68	0,69	0,71	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73	0,73
30	0,72	0,74	0,77	0,78	0,79	0,80	0,80	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XII. Indicii de refracție $n_D^{17,5}$ ai soluțiilor apoase de acizi, săruri și alcalii

(Wagner [9])

Substanța dizolvată	Concentrația (grame substanță la 100 ml soluție)						
	2	4	6	8	10	15	20
HCl	1,33779	1,34227	1,34669	1,35102	1,35528	1,36565	—
HNO_3	1,33572	1,33816	1,34058	1,34298	1,34538	1,35144	1,35732
H_2SO_4	1,33572	1,33801	1,34023	1,34245	1,34465	1,34999	1,35513
H_3PO_4	1,33509	1,33688	1,33860	1,34031	1,34203	1,34616	1,35032
KCl	1,33589	1,33848	1,34106	1,34355	1,34598	1,35199	1,35778
NaCl	1,33667	1,34002	1,34332	1,34651	1,34963	1,35721	1,36446
$CaCl_2$..........	1,33788	1,34251	1,34703	1,35151	1,35589	1,36652	—
NH_4Cl	1,33709	1,34088	1,34459	1,34823	1,35181	1,36060	—
KNO_3	1,33508	1,33693	1,33872	1,34042	1,34212	1,34624	1,35029
$NaNO_3$	1,33541	1,33760	1,33974	1,34186	1,34393	1,34882	1,35353
K_2CO_3	1,33664	1,33991	1,34308	1,34612	1,34907	1,35605	1,36262
Na_2CO_3........	1,33762	1,34172	1,34563	1,34945	1,35312	1,36159	—
KOH	1,33719	1,34101	1,34465	1,34803	1,35151	1,35921	1,36658
NaOH	1,33866	1,34388	1,34877	1,35334	1,35755	1,36773	—
NH_3	1,33416	1,33519	1,33631	1,33746	1,33865	1,34182	1,34531

Tabela XII. Indicii de refracție $n_D^{17,5}$ ai soluțiilor apoase de acizi, săruri și alcalii

(Wagner [9])

Substanța dizolvată	Concentrația (grame substanță la 100 ml soluție)						
	2	4	6	8	10	15	20
HCl	1,33779	1,34227	1,34669	1,35102	1,35528	1,36565	—
HNO_3	1,33572	1,33816	1,34058	1,34298	1,34538	1,35144	1,35732
H_2SO_4	1,33572	1,33801	1,34023	1,34245	1,34465	1,34999	1,35513
H_3PO_4	1,33509	1,33688	1,33860	1,34031	1,34203	1,34616	1,35032
KCl	1,33589	1,33848	1,34106	1,34355	1,34598	1,35199	1,35778
NaCl	1,33667	1,34002	1,34332	1,34651	1,34963	1,35721	1,36446
$CaCl_2$..........	1,33788	1,34251	1,34703	1,35151	1,35589	1,36652	—
NH_4Cl	1,33709	1,34088	1,34459	1,34823	1,35181	1,36060	—
KNO_3	1,33508	1,33693	1,33872	1,34042	1,34212	1,34624	1,35029
$NaNO_3$	1,33541	1,33760	1,33974	1,34186	1,34393	1,34882	1,35353
K_2CO_3	1,33664	1,33991	1,34308	1,34612	1,34907	1,35605	1,36262
Na_2CO_3........	1,33762	1,34172	1,34563	1,34945	1,35312	1,36159	—
KOH	1,33719	1,34101	1,34465	1,34803	1,35151	1,35921	1,36658
NaOH	1,33866	1,34388	1,34877	1,35334	1,35755	1,36773	—
NH_3	1,33416	1,33519	1,33631	1,33746	1,33865	1,34182	1,34531

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XIII (v. explicația). **Constantele K_n pentru determinarea compoziției amestecurilor binare de hidrocarburi cu ajutorul indicelui de refracție**

Componentele amestecurilor (sînt așezate în ordinea creșterii greutății moleculare)	$K_n \cdot 10^3$	Componentele amestecurilor (sînt așezate în ordinea creșterii greutății moleculare)	$K_n \cdot 10^3$
n-Pentan-α-metil-naftalină	2,28	2,2,4-Trimetil-pentan-mesitilenă	1,28
Benzen-ciclohexenă	1,56	Hidrindenă-octahidrindan	1,40
Benzen-ciclohexan	2,69	*n*-Propil-benzen-*n*-propil-ciclohexan	1,61
Benzen-*n*-hexan	1,85	Cumen-izopropil-ciclohexan	0,95
Benzen-*n*-heptan	2,95	Pseudocumen-1,2,4-trimetil-ciclohexan	1,60
Benzen-2,2,4-trimetil-pentan	2,68	Mesitilenă-1,3,5-trimetil-ciclohexan	0,75
Benzen-terebentină	3,51	Mesitilenă-*trans*-1,3,5-trimetil-ciclohexan	0,91
Ciclohexenă-ciclohexan	1,22	Mesitilenă-*n*-nonan	1,57
Ciclohexenă-*trans*-*p*-dimetil-ciclohexan	0,90	Tetralină-decalină (60% cis)	0,73
Ciclohexan-toluen	1,04	*n*-Butil-benzen-*n*-butil-ciclohexan	1,18
Toluen-metil-ciclohexan	1,84	Butil-benzen secundar-butil-ciclohexan secundar	1,21
Toluen-*n*-heptan	2,06	*o*-Metil-*n*-propil-benzen-*o*-metil-*n*-propil-ciclohexan	1,13
Toluen-*n*-octan	2,33	*p*-Metil-*n*-propil-benzen-*p*-metil-*n*-propil-ciclohexan	1,31
Metil-ciclohexan-*n*-heptan	1,04	*p*-Cimen-*p*-metil-izopropil-ciclohexan	0,74
Metil-ciclohexan-2,2,4-trimetil-pentan	0,56	Butil-benzen secundar-diizoamil	1,54
n-Heptan-mesitilenă	1,47	*n*-Amil-benzen-*n*-amil-ciclohexan	0,91
o-Xilen-*trans*-1,2-dimetil-ciclohexan	1,25	Izoamil-benzen-izoamil-ciclohexan	0,77
n-Xilen-1,3-dimetil-ciclohexan	1,28	*trans*-Decalină-*n*-decan	1,10
p-Xilen-1,4-dimetil-ciclohexan	1,25	*trans*-Decalină-*n*-decan	1,27
m-Xilen-*n*-octan	1,75	*n*-Octil-benzen-*n*-octil-ciclohexan	0,79
Etil-benzen-etil-ciclohexan	1,67		
Etil-benzen-octenă	1,46		
Etil-benzen-*n*-octan	1,91		
Octenă-*n*-octan	0,25		
2,2,4-Trimetil-pentan-cumen	1,37		

Explicații la tabela XIII

Mărimile K_n din tabelă sînt destinate pentru calculul compoziției amestecurilor binare după formula (10):

$$P = \frac{n_1 (n - n_2)}{n (n_1 - n_2)} 100 + K_n (100 - P) P,$$

în care n_1, n_2 și n sînt indicii de refracție al primei și al celei de a doua componente și a amestecului lor, P este conținutul primei componente în procente de greutate.

Calculul de efectuează prin metoda aproximațiilor succesive. La început se calculează mărimea P_0:

$$P_0 = \frac{n_1 (n - n_2)}{n (n_1 - n_2)} 100.$$

Apoi se găsește corecția $\Delta P = K_n (100 - P) P$ în prima aproximație:

$$\Delta P_0 = K_n (100 - P_0) P_0.$$

Concentrația amestecului se obține în prima aproximație din formula:

$$P' = P_0 + \Delta P_0.$$

În cazul în care $K_n < 10^{-3}$, prima aproximație este suficientă în toate cazurile.

La nevoie se calculează compoziția în a doua aproximație:

$$P'' = P_0 + \Delta P',$$

în care

$$P' = K_n (100 - P') P'.$$

Mărimile K_n variază puțin cu temperatura și lungimea de undă a luminii. Prin urmare analiza amestecurilor poate fi efectuată la temperatura camerei cu diferite surse de lumină, folosind valorile corespunzătoare ale indicilor de refracție n_1 și n_2 (datele din literatură sau datele proprii pentru componentele amestecurilor).

Exemplu de calcul. Indicele de refracție al unui amestec analizat de benzen ($n_D^{20} = 1{,}5012$) și ciclohexan ($n_D^{20} = 1{,}4263$) este $n_D^{20} = 1{,}4522$.

$$P_0 = \frac{1{,}5012\ (1{,}4522 - 1{,}4263)}{1{,}4522\ (1{,}5012 - 1{,}4263)} 100 = 35{,}75.$$

Valoarea constantei de calcul K_n pentru acest sistem (conform tabelei XIII) este egală cu $2{,}69 \cdot 10^{-3}$.

În consecință,

$$\Delta P_0 = 2{,}69 \cdot 10^{-3}\ (100 - 35{,}75)\ 35{,}75 = 6{,}19$$

de unde:

$$P' = P_0 + \Delta P_0 = 35{,}75 + 6{,}19 = 41{,}94.$$

În a doua aproximație:

$$\Delta P' = 2{,}69 \cdot 10^{-3}\ (100 - 41{,}94) \cdot 41{,}94 = 6{,}55$$

și

$$P'' = 35{,}75 + 6{,}55 = 42{,}30.$$

În consecință, conținutul de benzen al amestecului de analizat este egal cu 42,30 %.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XIV. Indicii de refracție n_D^{20} ai amestecurilor binare de benzen cu tetraclorură de carbon, diclor-etan și *n*-heptan, folosite pentru determinarea eficacității coloanelor de rectificare

(I. N. Bușmakin și colaboratori [11])

Benzen, % mol	Sistemul		
	$C_6H_6 - CCl_4$	$C_6H_6 - C_2H_4Cl_2$	$C_6H_6 - C_7H_{16}$
0	1,4603	1,4447	1,3877
5	1,4623	1,4474	1,3908
10	1,4644	1,4501	1,3940
15	1,4665	1,4527	1,3972
20	1,4685	1,4554	1,4005
25	1,4706	1,4581	1,4044
30	1,4727	1,4609	1,4086
35	1,4747	1,4636	1,4126
40	1,4767	1,4663	1,4172
45	1,4787	1,4690	1,4220
50	1,4808	1,4718	1,4267
55	1,4828	1,4746	1,4321
60	1,4849	1,4774	1,4377
65	1,4869	1,4803	1,4439
70	1,4889	1,4831	1,4505
75	1,4910	1,4861	1,4575
80	1,4930	1,4890	1,4647
85	1,4950	1,4920	1,4726
90	1,4971	1,4950	1,4814
95	1,4991	1,4981	1,4908
100	1,5011	1,5011	1,5011

Tabela XV. Refracţiile atomice şi dispersiile celor mai importante elemente, în combinaţii organice

(Eisenlohr [9])

Atomi, grupe de atomi şi particularităţi structurale	Simbol	H_α	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Grupa CH_2	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Carbon	C	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Hidrogen	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Oxigen din grupa hidroxil	O′	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Oxigen din eter [1])	O <	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Oxigen din grupa carboxil	O″	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Clor	Cl	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom	Br	8,803	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Iod	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Dublă legătură (C = C)	|=	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Triplă legătură (C≡C)	|≡	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Azot în amine primare	H_2N^C	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Azot în amine secundare	$^HN^{(C)_2}$	2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
Azot în amine terţiare	$N^{(C)_3}$	2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Azot în imide (terţiare)	C—N=C	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
Azot în nitrili [2])	N≡C	3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

[1]) Precum şi în α-oxizi; în acest caz pentru ciclul de trei atomi, care conţine oxigen nu se introduce nici un increment.
[2]) Valorile refracţiei atomice a azotului în amide şi nitrili includ incremenţi pentru dubla şi tripla legătură carbon-azot.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XVI. Date suplimentare pentru sistemul de refracţii atomice al lui Eisenlohr

Atomi, grupe de atomi şi particularităţi structurale	R_D
Ciclu cu trei atomi de carbon [12]	0,71
Ciclu cu patru atomi de carbon [12]	0,48 [1])
Cicluri cu 8—15 atomi de carbon [15]	—0,55
Triplă legătură ($C \equiv C$)	2,20—3,66[2])
Oxigen în piroxizi [19]	2,19 [3])
Fluor [20]	0,997
Fluorul în perfluorocarbură [21]	1,24
Clorul în clor-anhidride [22]	6,336
Clorul în eterii acizilor α, β şi γ-clor-carboxilici [23]	6,55—6,81
Bromul în brom-anhidride [24]	9,598
Grupa nitril —CN [25]	5,415
Grupa izonitril —NC [25]	6,136
Azot [26]:	
în oxime şi eterii lor (O—N=C)	3,901
în alchilianden-amine (C—N=C)	4,10
în imino-eteri (H—N=C)	3,05
în hidrazone (N—N=C)	3,46
în amide secundare şi formamide terţiare [34]	2,75
în amide terţiare (în afară de formamide) [34]	2,51
în uretani (N—COOR)	2,32

[1]) 0,60 este după S. V. Lebedev [13] pentru hidrocarburile cu structură spiranică. B. A. Kazanski şi M. D. Luchina [14] au găsit de asemenea valoarea medie 0,60 pentru incrementul refracţiei moleculare a ciclului cu 4 atomi de carbon.

[2]) În funcţie de structura scheletului de atomi de carbon — v. [16], [17], [18].

[3]) Valoarea arătată se atribuie unuia din atomii de oxigen ai grupei peroxidice iar pentru al doilea se foloseşte refracţia oxigenului alcoolic (pentru hidroperoxizi) sau eterului (pentru dialchil-peroxizi).

Atomi, grupe de atomi și particularități structurale	R_D
Fosfor:	
în trialchil-fosfine [27]	9,14
în dialchil-aril-fosfine [27]	9,8—10,4
în esterii și ester-halogen-anhidridele acidului fosforos [28]	7,04
în esterii și ester-halogen-anhidridele acidului fosforic [28]	3,75
în esterii și halogen-anhidridele acizilor alchil-fosfinici [28]	4,27
Arsen [29]:	
în trialchil-arsine	11,55
în trialchil-arseniți	9,52
în trialchil-arseniați	6,97
Sulf [30]:	
în mercaptani	7,81
în tiofenol	8,56
în alchil-sulfuri	8,00
în alchil-tiocianați	8,13
în alchil-aril-sulfuri	9,20
în tiofeni	7,26
în disulfuri	7,92
în tiocetone	9,7
Grupa S_2 în xantogenați	18,78
Grupa S_3 în tiocarbonați	28,02
Grupa S_4 în tetrasulfuri	34,92
Grupa SO în alchil-sulfoxizi	9,07
Grupa SO_2 în alchil-sulfone	8,87
Grupa SO_2 în alchil-sulfinați	11,05
Grupa SO_3 în alchil-sulfonați	10,35
Grupa SO_3 în sulfiți	11,13
Grupa SO_4 în sulfați	11,18
Grupa SO_2Cl în sulfonil-cloruri	15,4
Grupa SO_3Cl în clor-sulfonați	16,37

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XVII. Refracțiile atomice și pe grupe
(Vogel [31])

Atomi și grupe de atomi	R_C	R_D	R_F
CH_2	4,624	4,647	4,695
H (în CH_2)	1,026	1,028	1,043
C (în CH_2)	2,572	2,591	2,601
O (în eteri)	1,753	1,764	1,786
O (în acetali)	1,603	1,607	1,618
CO (în cetone)	4,579	4,601	4,654
COO (în esteri)	6,173	6,200	6,261
OH (în alcooli)	2,536	2,646	2,570
COOH	7,191	7,226	7,308
Cl	5,821	5,844	5,918
Br	8,681	8,741	8,892
J	13,825	13,954	14,310
F	0,81	0,81	0,79
NH_2 (în amine alifatice primare)	4,414	4,438	4,507
NH (în amine alifatice secundare)	3,572	3,610	3,667
NH (în amine aromatice secundare)	4,548	4,678	5,00
N (în amine alifatice terțiare)	2,698	2,744	2,820
N (în amine aromatice terțiare)	4,085	4,243	4,675
NO (nitrozo)	5,130	5,200	5,397
ONO (nitrit)	7,187	7,237	7,377
NO_2 (nitro)	6,662	6,713	6,823
N — NO (nitroz-amino)	7,748	7,850	8,100
S (în sulfuri)	7,852	7,921	8,081
S_2 (în disulfuri)	15,914	16,054	16,410
SH (în tioli)	8,691	8,757	8,919
CS (în xantogenați)	12,84	13,07	13,67
SCN (în tiocianați)	13,313	13,400	13,603
NCS (în izotiocianați)	15,445	15,615	15,980

Scanned with OKEN Scanner

Atomi și grupe de atomi	R_C	R_D	R_F
Dublă legătură (C = C)	1,545	1,575	1,672
Triplă legătură (C ≡ C)	1,959	1,977	2,061
CN (în nitrili)	5,431	5,459	5,513
Ciclu cu trei atomi de carbon	0,592	0,614	0,656
Ciclu cu patru atomi de carbon	0,303	0,317	0,332
Ciclu cu cinci atomi de carbon	−0,19	−0,19	−0,19
Ciclu cu șase atomi de carbon	−0,15	−0,15	−0,16
CO_3 (carbonați)	7,662	7,696	7,754
SO_3 (sulfiți)	11,273	11,338	11,468
NO_3 (azotați)	8,973	9,030	9,170
SO_4 (sulfați)	11,050	11,090	11,153
PO_4 (ortofosfați)	10,738	10,769	10,821
CH_3	5,636	5,653	5,719
C_2H_5	10,260	10,300	10,414
C_3H_7 (*n*)	14,895	14,965	15,125
C_3H_7 (*izo*)	14,905	14,975	15,145
C_4H_9 (*n*)	19,500	19,585	19,800
C_4H_9 (*izo*)	19,530	19,620	19,840
C_4H_9 (*secundar*)	19,330	19,420	19,625
C_5H_{11} (*n*)	24,140	24,250	24,515
C_5H_{11} i (din alcool sintetic)	24,095	24,195	24,460
C_5H_{11} i (din fermentare alcoolică)	24,170	24,280	24,540
C_6H_{13} (*n*)	28,725	28,855	29,160
C_7H_{15} (*n*)	33,395	33,550	33,905
C_8H_{17} (*n*)	37,960	38,135	38,535
C_3H_5 (alil)	14,425	14,520	14,745
C_6H_5 (fenil)	25,136	25,359	25,906

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XVIII. Refracţiile legăturilor (Vogel şi colaboratori [31, 32])

Legătura	Refracţia de legătură pentru liniile			Legătura	Refracţia de legătură pentru liniile		
	C	*D*	*F*		*C*	*D*	*F*
C – H	1,669	1,676	1,693	N → O	1,78	1,78	1,80
C – C	1,286	1,296	1,301	N = O	3,96	4,00	4,07
C = C	4,12	4,17	4,28	N – N	1,95	1,99	2,02
C ≡ C (terminală)	5,82	5,87	5,97	N = N	4,09	4,12	—
C ≡ (neteminală) [1]	—	6,24	—	Si – C	—	2,52	—
C – C în ciclul de ciclopropan	1,48	1,49	1,52	Si – C_{ar}	—	2,93	—
C – C în ciclul de ciclobutan	1,36	1,37	1,38	Si – F	—	1,7	—
C – C în ciclul de ciclopentan	1,25	1,26	1,26	Si – Cl	—	7,11	—
C – C în ciclul de ciclohexan	1,26	1,27	1,28	Si – Br	—	10,08	—
C_{ar} – C_{ar}	2,660	2,688	2,760	Si – Si	—	5,89	—
C – F [1]	1,45	1,44	1,44	Si – O	—	1,80	—
C – Cl	6,48	6,51	6,58	Si – H	—	3,17	—
C – Br	9,32	9,39	9,54	Si – S	—	6,14	—
C – J	14,47	14,61	14,96	Si – N	—	2,16	—
C – O în eteri	1,53	1,54	1,55	Ge – C	—	3,05	—
C – O în acetali	1,45	1,46	1,47	Ge – Cl	—	7,6	—
C = O	3,30	3,32	3,36	Ge – Br	—	11,1	—
C = O în metil-cetone	3,46	3,49	3,53	Ge – J	—	16,7	—
C – S	4,57	4,61	4,70	Ge – F	—	1,3	—
C = S	11,70	11,91	12,52	Ge – O	—	2,47	—
C – N [2]	1,55	1,57	1,59	Ge – S	—	7,02	—
C = N	3,69	3,76	3,82	Ge – N	—	2,33	—
C ≡ N	4,80	4,82	4,87	Pb – C	—	5,26	—
O – H în alcooli	1,65	1,66	1,67	Hg – C	—	7,21	—
O – H în acizi	1,80	1,80	1,83	Sn – C	—	4,16	—
S – H	4,77	4,80	4,87	Sn – C_{ar}	—	3,78	—
S – S	8,02	8,11	8,28	Sn – Cl	—	8,91	—
S – O	4,88	4,94	5,03	Sn – Br	—	12,00	—
S → O	−0,17	−0,20	−0,27	Sn – J	—	17,92	—
N – H	1,76	1,76	1,79	Sn – Sn	—	10,77	—
N – O	2,42	2,43	2,49	Sn – O	—	3,84	—

[1]) Date preliminare. [2]) Pentru calcularea precisă a lui *R* a amidelor, valorile refracţiilor de legătură (v. [34]) nu sînt adecvate.

Tabela XIX. Caracteristica unor sticle optice

Calitatea sticlei	Notația	n_D^{20}	Δ_{FC}^{20}	ν	n_C^{20}	$\frac{\Delta n_e}{\Delta t}\cdot 10^6$	d_4^{20}
Sticlă crown de silicat	K14	1,5147	84,9	60,6	1,51218	—	2,53
Sticlă crown de borosilicat	K8	1,5163	80,6	64,1	1,51390	3,3	2,52
Sticlă crown cu bariu	БК4	1,5302	87,7	60,5	1,52761	2,5	2,76
Sticlă crown cu bariu	БК10	1,5688	101,5	56,0	1,56582	3,9	3,12
Sticlă crown grea	ТК2	1,5724	99,6	57,5	1,56947	4,4	3,20
Sticlă crown grea	ТК6	1,6126	105,0	58,3	1,60950	2,6	3,60
Sticlă crownflint	КФ4	1,5181	87,9	58,9	1,51549	—	2,57
Sticlă flint cu bariu	БФ6	1,5696	115,2	49,4	1,56626	—	3,16
Sticlă flint cu bariu	БФ12	1,6259	160,1	39,1	1,62133	4,1	3,67
Sticlă flint ușoară	ЛФ5	1,5749	139,2	41,3	1,57090	5,8	3,23
Sticlă flint	Ф1	1,6128	165,9	36,9	1,60807	6,3	3,57
Sticlă flint	Ф2	1,6164	168,4	36,6	1,61160	6,4	3,60
Sticlă flint	Ф4	1,6242	173,8	35,9	1,61925	6,6	3,67
Sticlă flint grea	ТФ1	1,6475	191,2	33,9	1,64208	5,3	3,86
Sticlă flint grea	ТФ3	1,7172	243,1	29,5	1,71037	7,3	4,46
Sticlă flint grea	ТФ4	1,7398	262,8	28,2	1,73243	9,1	4;65
Sticlă flint grea	ТФ5	1,7550	274,3	27,5	1,74732	9,7	4,77

Tabela XX. Lichide cu indici de refracție mari

Denumirea	n_D^{20}	n_C^{20}	Δ_{FC}^{20}
Iod-benzen	1,6202(*d*)	1,6129	253
Chinolină	1,6269	1,6193	310
α-Clor-naftalină	1,6332	1,6249	309
Tetrabrom-etan (simetric)	1,6380	1,6326	—
α-Brom-naftalină	1,6582	1,6494	325
α-Iod-naftalină (la 14°C)	1,7054	1,6955	375
Iodură de metilen	1,7411	1,7310	275
Iodură de metilen saturată cu sulf	1,78	—	—
Lichidul Tule (soluție apoasă saturată cu iodo-mercuriat de potasiu) [1]	1,717	1,701	607
Lichidul Rohrbach-Sușin (soluție apoasă saturată cu iodo-mercuriat de bariu)	1,793	1,775	736
Lichidul Vest (amestec de fosfor alb, sulf și iodură de metilen în raportul de greutăți 8 : 1 : 1) [2]	2,06	—	—

[1] Este toxic.
[2] Ușor inflamabil.

Tabela XXI. Indicii de refracție ai grăsimilor și uleiurilor

Grăsimile animalelor de uscat	n_D^{40}
Unt de capră	1,450—1,455
Unt de vacă topit	1,453—1,455
Grăsime de berbec	1,455
Grăsime de oaie	1,4555
Seu de bovine	1,455—1,459
Seu de rinichi de bou	1,456
Măduva de os	1,458
Untură de porc	1,458—1,461
Untură de gîscă	1,459—1,460
Grăsime de cal	1,460—1,462
Ulei de copite	1,461
Ulei de oase	1,461—1,462

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XXI (continuare)

Grăsimile animalelor marine	n_D^{20}
Untură de delfin	1,468
Untură de balenă	1,470
Untură de sardele	1,473
Untură de focă	1,476
Untură de ficat de Godus morhua	1,478

Grăsimi vegetale solide	n_D^{20}
Unt de cocos	1,448—1,450
Unt de miez de palmier	1,449—1,450
Unt de pulpă de palmier	1,450
Unt de cacao	1,454—1,458

Uleiuri vegetale lichide	n_D^{20}
Ulei de cînepă	1,452
Ulei de măsline din pulpa fructelor	1,467—1,471
Ulei de arahide (din nuci de pămînt)	1,468—1,472
Ulei din miez de măsline	1,470
Ulei de jir	1,471
Ulei de migdale	1,471
Ulei de muştar	1,473—1,474
Ulei de rapiţă	1,474
Ulei de susan	1,475
Ulei de porumb	1,475
Ulei de floarea soarelui	1,475
Ulei de soia	1,475
Ulei de lubiţ	1,476
Ulei de ricin	1,477—1,478
Ulei de mac	1,478
Ulei de alune greceşti	1,481
Ulei de in	1,484—1,487
Ulei de tung japonez	1,506
Ulei de tung	1,520

Tabela XXII. Indicii de refracţie ai uleiurilor eterice
(aşezate după valoarea crescîndă ai lui n)

Uleiul eteric	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n}{\Delta t}\cdot 10^4$
Ulei de rut	1,430—1,436	4,5
Ulei de trandafir (25°C)	1,452—1,464	—
Ulei de Tanacetum	1,457—1,461	4,0
Ulei de jale (Salvie)	1,458—1,468	4,2
Ulei de mentă	1,459—1,463	3,4
Ulei de petit grain	1,459—1,465	3,7
Ulei de levănţică	1,460—1,464	4,6
Ulei de linaloe din Mexic	1,460—1,465	—
Ulei de eucalipt	1,460—1,469	4,7
Ulei de linaloe de Cayenne	1,461—1,465	—
Ulei de muşcată (Reunion)	1,461—1,467	3,6
Ulei de cardamomi	1,461—1,467	—
Ulei de coriandru	1,463—1,476	4,6
Ulei de bergamot	1,464—1,468	4,8
Ulei de mirt	1,464—1,470	—
Ulei de muşcată africană	1,464—1,462	3,6
Ulei de citronela de Yava	1,465—1,475	—
Ulei din foi de dafin	1,465—1,477	—
Ulei de cajuput	1,466—1,471	4,6
Ulei de rosmarin	1,466—1,473	4,5
Ulei de Artemisia absinthum	1,467—1,487	—
Ulei de flori de portocal (neroli)	1,468—1,474	4,7
Ulei de mastic	1,468—1,476	—
Ulei de terebentină (din răşină fluidă)	1,469—1,474	3,7
Ulei de brad siberian (din ace)	1,470—1,473	4,7
Ulei de chiparos	1,471—1,481	—
Ulei de brad european (din conuri)	1,472—1,475	4,7
Ulei de palmier	1,472—1,476	4,3
Ulei de ienupăr	1,472—1,483	—
Ulei de portocale	1,473—1,475	—
Ulei de brad european (din ace)	1,473—1,476	4,7
Ulei de maghiran	1,473—1,476	—
Ulei de ienupăr	1,473—1,479	4,8
Ulei de Artemisia Cina	1,473—1,484	—
Ulei de isop	1,473—1,486	—
Ulei de lămîie	1,474—1,476	4,6
Ulei de mandarin	1,475—1,478	—
Ulei de pin de munte	1,475—1,480	—
Ulei de angelică (din rădăcină)	1,477—1,488	—
Ulei de ţelină	1,478—1,485	—

Uleiul eteric	n_D^{20}	$-\frac{\Delta n}{\Delta t} \cdot 10^4$
Ulei de nucuşoară	1,478—1,488	—
Ulei de ginger	1,478—1,493	—
Ulei de elemi	1,479—1,489	—
Ulei de citronela de Ceylon	1,480—1,486	4,8
Ulei de valeriană	1,481—1,487	—
Ulei de piper	1,481—1,499	—
Ulei de bazilic	1,481—1,518	—
Ulei de limet	1,482—1,486	—
Ulei de mentă (din America)	1,482—1,488	—
Ulei de lemongras	1,483—1,488	4,8
Ulei de mărar	1,484—1,488	4,7
Ulei de chimen	1,484—1,488	4,9
Ulei de imbirn	1,490—1,493	4,6
Ulei de piper Cubeboe	1,493—1,496	4,4
Ulei de cumen	1,494—1,508	4,9
Ulei de Ylang-Ylang	1,495—1,503	—
Ulei de cedru	1,500—1,510	4,2
Ulei din boboci de mesteacăn	1,501—1,505	—
Ulei de Acorus	1,502—1,508	—
Ulei de tarhon	1,502—1,514	—
Ulei de santal	1,504—1,508	3,9
Ulei de paciuli	1,508—1,513	—
Ulei de santal	1,508—1,513	3,9
Ulei de bay	1,510—1,520	4,9
Ulei de pătrunjel	1,512—1,523	—
Ulei de vetiver	1,515—1,530	—
Ulei de piment	1,525—1,534	4,8
Ulei de muştar	1,526—1,528	—
Ulei de fenicul	1,528—1,538	4,9
Ulei de Ligusticum	1,528—1,553	—
Ulei de cuişoare	1,530—1,535	4,5
Ulei de cuişoare (din peduncule)	1,531—1,538	4,5
Ulei de scorţişoară (din frunze)	1,531—1,540	—
Ulei de migdale amare (cu HCN)	1,532—1,544	2,5
Eugenol	1,541—1,542	—
Ulei de migdale amare (fără HCN)	1,542—1,546	—
Ulei de anis stelat	1,553—1,556	—
Ulei de anason	1,557—1,559	5,2
Ulei de scorţişoară (din scoarţă)	1,581—1,591	—
Ulei de scorţişoară	1,600—1,608	—
Aldehidă cinamică	1,610—1,630	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XXIII. Valorile funcției $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 10^4$ pentru n de la 1,300 pînă la 1,699

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,30	1870	1876	1881	1887	1893	1898	1904	1910	1916	1921
1,31	1927	1933	1938	1944	1950	1955	1961	1967	1972	1978
1,32	1984	1989	1995	2001	2006	2012	2018	2023	2029	2034
1,33	2040	2046	2051	2057	2063	2068	2074	2079	2085	2090
1,34	2096	2102	2107	2113	2118	2124	2130	2135	2141	2146
1,35	2152	2157	2163	2168	2174	2179	2185	2190	2196	2202
1,36	2207	2212	2218	2224	2229	2234	2240	2245	2251	2256
1,37	2262	2267	2273	2278	2284	2289	2295	2300	2306	2311
1,38	2316	2322	2327	2333	2338	2344	2349	2354	2360	2365
1,39	2370	2376	2381	2387	2392	2397	2403	2408	2414	2419
1,40	2424	2430	2435	2440	2446	2451	2456	2462	2467	2472
1,41	2478	2483	2488	2494	2499	2504	2510	2515	2520	2525
1,42	2531	2536	2541	2546	2552	2557	2562	2568	2573	2578
1,43	2583	2588	2594	2599	2604	2609	2615	2620	2625	2630
1,44	2636	2641	2646	2651	2656	2662	2667	2672	2677	2682
1,45	2687	2693	2698	2703	2708	2713	2718	2724	2729	2734
1,46	2739	2744	2749	2754	2759	2764	2770	2775	2780	2785
1,47	2790	2795	2800	2805	2810	2815	2820	2826	2831	2836
1,48	2841	2846	2851	2856	2861	2866	2871	2876	2881	2886
1,49	2891	2896	2901	2906	2911	2916	2921	2926	2931	2936
1,50	2941	2946	2951	2956	2961	2966	2971	2976	2981	2986
1,51	2991	2996	3001	3006	3011	3016	3020	3025	3030	3035
1,52	3040	3045	3050	3055	3060	3065	3070	3074	3079	3084
1,53	3089	3094	3099	3104	3108	3113	3118	3123	3128	3133
1,54	3138	3142	3147	3152	3157	3162	3166	3171	3176	3181
1,55	3186	3190	3195	3200	3205	3210	3214	3219	3224	3229
1,56	3234	3238	3243	3248	3252	3257	3262	3267	3272	3276
1,57	3281	3286	3290	3295	3300	3304	3309	3314	3319	3323
1,58	3328	3333	3337	3343	3347	3351	3356	3361	3365	3370
1,59	3375	3379	3384	3389	3393	3398	3403	3407	3412	3416
1,60	3421	3426	3430	3435	3440	3444	3449	3453	3458	3462
1,61	3467	3472	3476	3481	3485	3490	3494	3499	3504	3508
1,62	3513	3517	3522	3526	3531	3535	3540	3544	3549	3553
1,63	3558	3562	3567	3572	3576	3580	3584	3589	3594	3598
1,64	3603	3607	3612	3616	3621	3625	3630	3634	3638	3643
1,65	3647	3652	3656	3661	3665	3670	3674	3678	3683	3687
1,66	3892	3696	3700	3705	3709	3714	3718	3722	3727	3731
1,67	3736	3740	3744	3749	3753	3757	3762	3766	3770	3775
1,68	3779	3783	3788	3792	3796	3801	3805	3809	3814	3818
1,69	3822	3826	3831	3835	3839	3844	3848	3852	3856	3861

Părți proporționale

	6
1	0,6
2	1,2
3	1,8
4	2,4
5	3,0
6	3,6
7	4,2
8	4,8
9	5,4

	5
1	0,5
2	1,0
3	1,5
4	2,0
5	2,5
6	3,0
7	3,5
8	4,0
9	4,5

	4
1	0,4
2	0,8
3	1,2
4	1,6
5	2,0
6	2,4
7	2,8
8	3,2
9	3,6

Scanned with OKEN Scanner

Tabela XXIV. Mantisa cu patru zecimale $\lg \dfrac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$

(caracteristica — 1)

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,30	2718	2732	2745	2758	2771	2784	2797	2810	2823	2836	1	3	4	5	6	8	9	10	12
1,31	2849	2862	2874	2887	2900	2912	2925	2938	2950	2962	1	3	4	5	6	8	9	10	11
1,32	2975	2987	3000	3012	3024	3036	3048	3060	3072	3085	1	2	4	5	6	7	8	10	11
1,33	3097	3108	3120	3132	3144	3156	3168	3179	3191	3202	1	2	4	5	6	7	8	10	11
1,34	3214	3226	3237	3249	3260	3272	3283	3294	3305	3317	1	2	3	5	6	7	8	9	10
1,35	3328	3339	3359	3361	3372	3383	3394	3405	3416	3427	1	2	3	4	6	7	8	9	10
1,36	3438	3449	3460	3470	3481	3492	3502	3513	3524	3534	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,37	3545	3555	3566	3576	3586	3597	3607	3617	3628	3638	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,38	3648	3658	3668	3678	3688	3699	3709	3719	3728	3738	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,39	3748	3758	3768	3778	3788	3797	3807	3817	3826	3836	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,40	3846	3855	3865	3874	3884	3893	3903	3912	3922	3931	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,41	3940	3950	3959	3968	3977	3987	3996	4005	4014	4023	1	2	3	4	5	5	6	7	8
1,42	4032	4041	4050	4059	4068	4077	4086	4095	4104	4112	1	2	3	4	4	5	6	7	8
1,43	4122	4130	4139	4148	4157	4165	4174	4183	4192	4200	1	2	3	4	4	5	6	7	8
1,44	4209	4217	4226	4235	4243	4521	4260	4268	4276	4285	1	2	3	3	4	5	6	7	8
1,45	4298	4302	4310	4318	4326	4335	4343	4351	4360	4368	1	2	3	3	4	5	6	7	8
1,46	4376	4384	4392	4400	4408	4416	4424	4432	4440	4448	1	2	2	3	4	5	6	6	7
1,47	4456	4464	4472	4480	4488	4496	4503	4511	4519	4527	1	2	2	3	4	5	6	6	7
1,48	4534	4542	4550	4558	4565	4573	4580	4588	4596	4603	1	2	2	3	4	5	6	6	7
1,49	4611	4618	4626	4633	4641	4648	4656	4663	4670	4678	1	2	2	3	4	4	5	6	7
1,50	4685	4693	4700	4707	4715	4722	4729	4736	4744	4751	1	1	2	3	4	4	5	6	7
1,51	4758	4765	4772	4779	4786	4794	4801	4808	4815	4822	1	1	2	3	4	4	5	6	6
1,52	4829	4836	4843	4850	4857	4864	4871	4878	4884	4891	1	1	2	3	4	4	5	6	6
1,53	4898	4905	4912	4919	4925	4932	4939	4946	4952	4959	1	1	2	3	3	4	5	6	6
1,54	4966	4973	4979	4986	4992	4999	5006	5012	5019	5026	1	1	2	3	3	4	5	6	6
1,55	5032	5039	5045	5052	5058	5065	5071	5078	5084	5090	1	1	2	3	3	4	5	5	6
1,56	5097	5103	5109	5116	5122	5129	5135	5141	5148	5154	1	1	2	3	3	4	5	5	6
1,57	5160	5166	5172	5179	5185	5191	5197	5203	5210	5216	1	1	2	2	3	4	4	5	5
1,58	5222	5228	5234	5240	5246	5252	5258	5264	5270	5276	1	1	2	2	3	4	4	5	5
1,59	5282	5288	5294	5300	5306	5312	5318	5324	5330	5336	1	1	2	2	3	4	4	5	5
1,60	5342	5348	5353	5359	5365	5371	5377	5382	5388	5394	1	1	2	2	3	4	4	5	5
1,61	5400	5405	5411	5417	5422	5428	5434	5439	5445	5451	1	1	2	2	3	4	4	5	5
1,62	5456	5462	5468	5473	5479	5484	5490	5495	5501	5506	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1,63	5512	5518	5523	5528	5534	5539	5545	5550	5556	5561	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1,64	5566	5572	5577	5583	5588	5593	5599	5604	5609	5615	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1,65	5620	5625	5630	5636	5641	5646	5651	5657	5662	5667	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1,66	5672	5677	5682	5688	5693	5698	5703	5708	5713	5718	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1,67	5724	5729	5734	5739	5744	5749	5754	5759	5764	5769	0	1	2	2	2	3	4	4	4
1,68	5774	5779	5784	5789	5794	5799	5804	5808	5813	5818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
1,69	5823	5828	5833	5838	5843	5848	5852	5857	5862	5867	0	1	1	2	2	3	3	4	4

Scanned with OKEN Scanner

Bibliografie

Lucrări principale de refractometrie

1. Н. Бауэр, К. Фаянс. Рефрактометрия, в книге А. Вайсбергер. Физические методы органической химии, т. I, гл. XIV, Изд. иностр. лит., 1950.
2. Г. Н. Раутиан. Рефрактометрический метод химического анализа. Современные методы физико-химического анализа, вып. II, стр. 144—176, ОНТИ, 1935.
3. L. W. Tilton, J. K. Taylor. Refractive Index Measurement W. G. Berl (Ed.), Physical Methods in Chemical Analysis, vol. 1, N. Y. 1950, p. 485—534.
4. H. Kessler. Refraktometrie. Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden von E. Abderhalden, Abt. II, **2**, 817—906, 1928.
5. F. Löwe. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 6. Auflage, Dresden u. Leipzig, 1954.
6. W. A. Roth, F. Eisenlohr, F. Löwe, Refraktometrisches Hilfsbuch, 2. Auflage, Berlin, 1952.

Capitolul I

Refracția luminii și constantele refractometrice

1. Г. С. Ландсберг. Оптика, изд. 3-е. ГТТИ, 1952.
2. С. Э. Фриш, А. В. Тиморева. Курс общей физики, т. III, изд. 3-е. ГТТИ, 1953.
3. М. В. Волькенштейн. Молекулярная оптика, гл. 2 и 3. ГТТИ, 1951.
4. C. J. F. Böttcher. Theory of Electric Polarisation, Elsevier C°, 1952.
5. J. R. Partington. An advanced treatise on physical chemistry, vol. IV. Physico-chemical optics, Sect. XA, Longmans, 1953.

Folosirea formulelor empirice de dispersie

6. H. Waldmann. Helv. chim. acta, **21**, 1053, 1938.
7. F. E. Wright. J. Amer. Opt. Soc., **4**, 148, 1920; **5**, 389, 1921.
8. A. Sankin, C. A. Martin, M. R. Lipkin. Anal. Chem., **22**, 643 1950.
9. A. F. Forziati. Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **44**, 373, 1950.

Variația indicelui de refracție cu temperatura și presiunea

10. С. С. Уразовский, П. М. Четаев. ДАН **67**, 313, 1949 (Особенности температурной зависимости показателя преломления жидкостей).
11. A. Dorinson, M. Mc. Corkle, A. Ralston. Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 2739, 1942 (аномалия температурной зависимости преломления жирных кислот).

12. A. Dorinson, A. W. Ralston. Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 361, 1944 (аномалия температурной зависимости преломления нитрилов).
13. G. Kucera, C. Forch., Phys. Zeitschr., 3, 132, 1902 (показатели преломления некоторых органических жидкостей до температур минус 44—70°).
14. C. Pulfrich. Wied. Ann., 45, 609, 1892 (влияние температуры на преломление стекол).
15. J. O. Reed. Ann. d. Phys., 65, 707, 1898 (влияние температуры на преломление и дисперсию стекол).
16. J. P. Rosen. Journ. Amer. Opt. Soc., 37, 932, 1947 (преломление воды, спирта и их смесей при высоких давлениях).
17. J. P. Rosen. Journ. Chem. Phys., 17, 1192, 1949 (показатели преломления жидкостей и газов под давлением).

Variația indicelui de refracție cu compoziția soluțiilor

(v. articolul lui B. V. Ioffe la paragraful « Refractometria în studiul naturii soluțiilor » din cap. VI).

Capitolul II

Metoda unghiului limită

1. J. Guild. Proc. Phys. Soc., 30, 157, 1918 (о конструкции и точности рефрактометров Пульфриха).
2. L. W. Tilton. Journ. Res. Nat. Bur. Stand., 30, 311, 1943 (источники ошибок в рефрактометрии предельного угла).
3. А. Н. Захарьевский. Труды Лен. инст. точной механики и оптики, вып. I. 111, 1939 (о точности рефрактометров полного внутреннего отражения).
4. А. К. Болдырев. Некоторые приемы работы с (кристалл)-рефрактометром Аббе и степень точности этого прибора, ОНТИ, 1933.
5. A. K. Wiedemann. Pogg. Ann. d. Physik, [6], 8, 375, 1876 (способ плоскопараллельных пластинок).
6. H. E. Johns, J. O. Wilhelm. Canadian Journ. Res. Ser. A. 15, 107, 1937 (применение способа плоскопараллельных пластинок Видемана для измерения показателей преломления жидкого кислорода, азота и водорода).
7. J. L. Lauer, P. A. Miller jr. Journ. Amer. Opt., Soc., 37, 664, 1947 (применение способа Видемана для измерения показателей преломления в ультрафиолете на спектрофотометре Бекмана).
8. W. Hallwachs. Ann. d. Physik, 50, 577, 1893 (точное определение разности показателей преломления жидкостей).

Capitolul III

Refractometre tip Pulfrich

1. Г. О. Багдыкьянц. Измерение показателя преломления и дисперсии стекла на рефрактометре Пульфриха. Л., 1938.
2. П. П. Артамонов. Измерит. техника, № 2, 48, 1941 (юстировка и проверка рефрактометров Пульфриха).
3. C. Pulfrich. Z. phys. Chem., 18, 294, 1895; Труды Отд. физ. наук об-ва любителей естествознания, 8, вып. 1, 41, 1896 (описание рефрактометра для химиков).

Scanned with OKEN Scanner

4. J. Guild. Proc. Phys. Soc., **30**, 157, 1918 (о конструкции и точности рефрактометров Пульфриха).
5. W. Geffken, H. Kohner. Z. phys. Chem., **B1**, 457, 1928 (приспособления для более точных измерений, точный лимб, кювета для работы с летучими и гигроскопичными веществами).
6. G. Pesce, P. Hölemann. Z. Elektrochem., **40**, 1, 1934 (работа при температурах до 85°).
7. T. M. Lowry, R. G. Parker. Journ. Sci. Instr., **1**, 16, 1923 (эффективность термостатирования).
8. J. W. C. Crawford. Chem. a Ind., **1948**, 460 (регулировка температуры).
9. M. Le Blanc, Z. phys. Chem., **10**, 433, 1892 (определение показателей преломления порошков).

Surse de lumină pentru refractometrie

10. М. К. Иванова. Оптико-механич. пром., № 10—11, 39, 1938 (водородная трубка длительного срока службы).
11. F. M. Goyan. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **14**, 60, 1942 (спектральная трубка, излучающая одновременно линии натрия и водорода).
12. R. W. Ring, A. E. Hirschler. Anal. Chem., **26**, 1397, 1954 (мощная водородная трубка с непрерывным током водорода).
13. V. A. Campanile, V. Lantz. Anal. Chem., **26**, 1394, 1954 (мощная водородная трубка для работы с окрашенными веществами).

Capitolul IV

Refractometre tip Abbé

1. E. Abbé. Gesammelte Abhandlungen, Bd. **2**, s. 124—163, Jena, 1906.
2. C. Pulfrich. Z. f. Instrumentenkunde, **18**, 107, 1898.
3. L. W. Tilton. Journ. Amer. Opt. Soc., **32**, 371, 1942; Journ. Res. Nat. Bur. Standards, **30**, 311, 1943 (детальный анализ источников ошибок).
4. A. V. Grosse. Journ. Am. Chem. Soc., **59**, 2739, 1937 (работа при низких температурах).
5. E. P. Black, W. T. Harvey, S. W. Ferris. Anal. Chem., **26**, 1089, 1954 (работа при высоких температурах).
6. S. G. Blohm. Acta Chem. Scand., **4**, 1494, 1950 (микротехника).
7. C. D. West. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **10**, 627, 1938 (измерение смол и пластиков).
8. A. Arnold, I. Madorsky, L. A. Wood. Anal. Chem., **23**, 1656, 1951 (измерение показателей преломления каучуков).
9. L. Dodd. Rev. Scient. Instruments, 2, 466, 1931; Journ. Amer. Opt. Soc., **22**, 477, 1932 (измерение дисперсии).
10. R. Rath. Neues Jahrb. Mineralogie, **87**, 163, 1954 (измерение дисперсии рефрактометрами Аббе (Цейсс) без применения компенсатора).
11. Б. В. Иоффе. Заводская лаб., **14**, 1003, 1948 (точное измерение дисперсии).
12. Б. В. Иоффе. Относительная дисперсия углеводородов и ее применение в анализе углеводородных смесей. Дисс. ЛГУ, 1946 (подробное изложение калибровки компенсатора по углеводородным смесям). См. также ЖОХ, **16**, 1121, 1946.
13. Б. В. Иоффе. Заводская лаб., **13**, 1490, 1947 (поправки на отклонение желтых лучей компенсатором).
14. А. П. Богданов, С. Б. Подберезин. Контрольно-измерительные приборы, выпускаемые заводами Главпищемаша. Пищепромиздат, 1951.

Capitolul V

Refractometre de precizie

(v. de asemenea bibliografia la cap. II)

1. Г. Б. Каспиева. Оптико-механическая промышленность, № 10—11 14, 1938 (описание нескольких конструкций прецизионных рефрактометров предельного угла).
2. G. C. Swain. The Optician, **92**, 47, 1937 (прецизионный рефрактометр типа Пульфриха).
3. H. W. Straat, J. W. Forrest. J. Amer. Opt. Soc., **29**, 240, 1939 (прецизионный рефрактометр типа Аббе).
4. G. Hansen. Zeiss — Nachrichten, 5. Folge, 1—30, 1944 (погружной рефрактометр Цейсса, его устройство и история развития).
5. R. Richter. Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **50**, 254, 1930 (юстировочные призмы для проверки рефрактометров).
6. Wagner's Tabellen zur Ermittlung des Prozentgehaltes wässriger Lösungen chemisch reiner Substanzen mit Hilfe des Zeiss—Eintauch—Refraktometers, IV. Auflage, Jena, 1955 (76 таблиц для 63 веществ; обширная библиография работ по применению погружного рефрактометра в химических и биологических исследованиях).

Capitolul VI

Indicele de refracție ca criteriu de puritate și mijloc de identificare. Analiza sistemelor binare și ternare

1. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. I, вып. 2, ОНТИ, 1937, стр. 279—280, 289—294.
2. Б. В. Иоффе, А. Г. Морачевский. Ж. аналит. хим., **10**, 3, 1955 (анализ тройных систем).
3. C. A. Clemens. Ind. Eng. Chem., **13**, 813, 1921 (анализ водных растворов солей).

Metode refractometrice de cercetare a produselor biologice, a combustibililor lichizi și a altor materiale industriale

4. F. Löwe. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners, 6. Neubearbeitete Auflage, Kapitel III, Dresden und Leipzig, 1954 (обзор рефрактометрических методов технического и биохимического анализа с обширной и ценной библиографией. Однако работы советских авторов и методы анализа нефти и нефтепродуктов представлены совершенно недостаточно).

Determinarea sărurilor din apa de mare, saramuri, nămoluri curative etc.

5. П. Г. Данильченко, А. М. Понизовский. Труды Крымского фил. АН СССР, **4**, вып. I, 65, 1953 (рефрактометрия морской воды и ее концентратов).
6. П. Г. Данильченко, К. Н. Потемкин. Труды Крымского фил. АН СССР, **4**, вып. I, 35, 1953 (определение солей в лечебных грязях).
7. Г. И. Слезев. Труды Астраханского инст. рыбн. пром., вып. I, 111, 1941 (содержание солей в продуктах ультрамаринового производства).
8. F. Löwe. Ann. d. Hydrographie, **1912**, 303 (определение солей в морской воде).

Scanned with OKEN Scanner

Analiza conținutului de zahăr, substanță uscată și grăsimi în produse de proveniență vegetală

9. M. A. Joslin, Methods in Food Analysis applied to Plant Products, Ch. VIII, N. Y. 1950.
10. C. A. Browne, F. W. Zerban. Physical and Chemical Methods of Sugar Analysis, 3d Ed. N. Y. 1941.
    F. Charles, P. F. Meads. Anal. Chem., **27**, 373, 1955 (анализ растворов сахарозы прецизионным рефрактометром Аббе).
11. L. Riedel. Z. Lebensmittel-Untersuchung u. Forschung, **89**, 289, 1949 (фруктовые соки).
12. K. Taxner. Z. Unters. Lebensmittel, **65**, 220, 1938 (сухие вещества в томатном пюре).
13. F. Löwe. Z. Unters. Lebensmittel, **65**, 583, 1933 (сухие вещества в мармеладе, джеме, варенье).
14. W. Kröner, W. Reischel, W. Höppner. Z. anal. Chem., **122**, 321, 1941 (зависимость между содержанием сухих веществ и рефракцией крахмальных гидролизов).
15. W. Leithe. Österr. Chem. Ztg., **40**, 64, 1937; Chem. Ztg. **59**, 325, 1935 (обзоры по определению жиров в семенах и пищевых продуктах методом извлечения).
    H. Littman. Zeiss — Nachrichten, 2. Folge, **241**, 1938 (обзор по рефрактометрическому определению жиров с подробной библиографией и изложением результатов работ лаборатории Цейсса).
16. W. Leithe. Z. f. Unters. d. Lebensmittel, **71**, 38, 1936 (определение масличности семян извлечением бромнафталином).
17. W. Leithe. Z. f. Unters. d. Lebensmittel, **72**, 414. 1936 (определение жиров в какао-продуктах).
18. А. Ермаков. Маслоб.-жировое дело, **11**, 282, 1935 (масличность семян).
19. Н. Рубинский. Маслоб.-жировое дело, № 2, 23, 1937 (масличность жмыха).
20. Н. А. Каминский. Маслоб.-жировое дело, № 6, 22, 1953 (анализ маргарина).

Analiza produselor alimentare de proveniență animală

21. E. Reiss. Die refraktometrische Untersuchung der Milch. Abderhaldens Handbuch, Abt. IV, **8**, 2143, 1928.
22. W. Leithe. Z. f. Unters. d. Lebensmittel, **71**, 245, 1936 (определение жира в молоке и молочных продуктах извлечением бромнафталином).
23. R. Turnau. Chem. and Ind., **57**, 380, 1938 (применение различных сывороток при рефрактометрическом исследовании молока).
24. H. J. Almquist, F. W. Lorenz, B.R. Burmeister. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **4**, 305, 1932 (сухие вещества в яичном белке).
25. M. J. Bailey. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **7**, 385, 1935 (сухие вещества в яйцах и желтках).
26. М. Снигур. Мол. пром., № 1, 23, 1953 (сахар в мороженом).

Analiza produselor de la prelucrarea chimică și hidroliza lemnului

27. Л. М. Агеев, С. Н. Корольков. Химико-технический контроль и учет гидролизного и сульфитно-спиртового производства. Гослесбумиздат, 1953, стр. 35, 194—196, 242—244, 277—278.

28. В. А. Смирнов, А. Н. Бондаренко. Заводская лаб., **13**, 941, 1947 (сухие вещества в бардяных концентратах).
29. Е. М. Калинчук, А. Ю. Пашкевич. Деревоперераб. и лесохим. пром., № 11, 11, 1953 (канифоль в живице).

Determinarea umidității prin metoda cu glicerină

30. П. Зайченко, В. Ржехин. Маслоб.-жировое дело, № 9—10, 60, 1934 (в семенах, мезге, жмыхах).
31. П. З. Зайченко, В. П. Ржехин, Н. И. Погонкина. ЖПХ, **10**, 908, 1937 (в растительных маслах).
32. Е. М. Калинчук, А. Е. Мейзикова. Укр. хим. ж., **18**, 76, 1952 (в терпентине).
33. Н. Булгаков. Техно-химический контроль и учет пивоваренного производства. Пищепромиздат, 1952, стр. 40 (определение влаги в ячмене).

Determinarea alcoolului și extractului în produsele și semifabricatele industriei fermentative

34. Г. Г. Агабальянц. Химико-технологический контроль производства советского шампанского. Пищепромиздат, 1954, стр. 185—189, 224, 227, 237, 339.
35. А. С. Вечер. Виноделие и виноградарство СССР, № 11—12, 22, 1940; Труды Краснодарского инст. пищ. пром., вып. 3, 245, 1948.
36. Г. И. Фертман. Сб. « Новое в науке и технике спиртового производства », вып. I, 48, 1940.
37. Г. И. Корсунская. Сб. « Новое в науке и технике ликерно-водочного производства », М., 1940, стр. 23.
38. Г. И. Фертман. Справочные таблицы по контролю спиртового производства. Пищепромиздат, 1940.
39. W. Jilke. Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forschung, **93**, 357, 1951 (обзор по рефрактометрии алкогольных напитков).
40. P. Böhringer, Z. Lebensmittel-Untersuchung und Forschung, **93**, 65, 1951 (рефрактоденсиметрический анализ вин).

Analiza sîngelui

41. E. Reiss. Refraktometrische Blutuntersuchungen. Abderhalden's Handbuch, Abt. IV, **3**, 299, 1924.
L. Hellmeyer. Die Refraktometrie. Handbuch der allgemeinen Hämatologie von H. Hirschfeld und A. Hittmar, Bd. 11, erste Hälfte, 407—434, 1933 (критический обзор рефрактометрических методов исследования крови).
В. Е. Предтеченский, В. М. Боровская, Л. Г. Марголина. Руководство по лабораторным методам исследования изд. 4-е. Медгиз, 1950, стр. 170—176.
Б. П. Шведский. Совр. проблемы гематологии и переливания крови, вып. 7—8, 152, 1934; Лабораторная практика, № 7, 24, 1937 (определение фибриногена).

Preparate farmaceutice

42. Я. А. Фиалков, Л. М. Сольц. Фармация, № 2, 16, 1943 (анализ водных растворов солей, глюкозы и уротропина, а также тройных смесей в сочетании с прямым химическим определением одного из компонентов).

43. Л. М. Сольц, Ф. М. Сольц. Медицинская промышленность, № 5, **34,** 1951 (анализ лекарственных растворов и смесей; развитие предыдущей работы с дополнительными данными для растворов кодеинфосфата и ряда натриевых солей).
44. Л. М. Сольц, Ф. М. Сольц. Аптечное дело, № 1, 22, 1953 (водные растворы для инъекций).
45. Г. К. Колякова. Медицинская промышленность, № 2, 21, 1949 (рефрактоденсиметрическое определение спирта в настойках).
46. R. Fischer, F. Kolmayer. Pharm. Zentralhalle, **93,** 54, 87, 1954 (определение спирта методом извлечения).

Analiza cauciucului

47. R. J. Fanning. N. Bekkedahl. Anal. Chem., **23,** 1653, 1951 (определение углеводородов методом извлечения).
48. Н. П. Апухтина, Я. И. Маковская, Б. Ф. Новосёлок. Труды ВНИИСК, вып. III, 151, 1951 (определение состава сополимеров).

Smoală de huilă şi de şist

49. Г. Н. Лебедева, Е. М. Гепштейн. Заводская лаб., **18,** 1442, 1952 (определение фенолов и оснований).
50. А. М. Кунин, А. Н. Мельникова, Г. С. Лагуткина. Труды ВНИГИ, вып. IV, 234, 1952 (определение фенолов).
51. А. М. Кунин, А. Н. Мельникова. Труды ВНИГИ, вып. V, **166,** 1953 (определение азотистых оснований).
52. Г. Н. Гарновская. Труды ВНИИПС, вып. II, 138, 1954 (определение фенолов в сланцевых продуктах).

Ţiţeiul şi produsele petroliere (metode generale)

53. The Science of Petroleum, vol. II, pp. 1136—1149, 1172—1195, 1436, Oxford 1938.
54. М. М. Кусаков. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. ОНТИ, 1936, стр. 612—542.
55. Б. М. Рыбак. Анализ нефти и нефтепродуктов, т. I, стр. 459, 466. Азнефтеиздат, 1948.
56. Труды ГрозНИИ, Химический состав нефтей и нефтепродуктов, изд. 2-е. ОНТИ, 1936.

Analiza dispersiometrică

57. Б. В. Иоффе. Вестник ЛГУ, № 2, 31, 1948 (обзор).
58. Б. В. Иоффе. ЖОХ, **16,** 1121, 1946; ЖАХ, **4,** 237, 1949; **5,** 94, 1950; **9,** 60, 1954 (метод относительной дисперсии).
59. Б. В. Иоффе. ЖАХ, **4,** 183, 1949 (классификация углеводородов по относительной дисперсии).

Analiza pe cicluri a uleiurilor minerale

60. К. Ван-Неси и Х. Ван-Вестен. Состав минеральных масел и их аналиа. Изд. иностр. лит., 1954.
61. Г. Д. Гальперн, И. А. Мусаев. Изв. АН СССР, ОТН, 1949, 542, 1106; Нефт. хоз., № 4, 42, 1949 (общие основания рефрактометрического кольцевого анализа).
62. K. Van-Nes, H. I. Waterman, H. A. Van-Westen, H. Van-Kranen. J. Inst. Petroleum, **38,** 998, 1952 (содержание смешанных ароматических и нафтеновых углеводородов в связи с кольцевым анализом).

63. C. Boelhouwer, H. I. Waterman. Fuel, **33**, 60, 1954; J. Inst. Petroleum, **40**, 116, 118, 1954 (метод $n - d - V_k$).
64. L. Robert. Rev. Inst. Franç. Petrole, **7**, 55, 1952; **8**, 586, 1953 (метод $n - d - A$).
65. H. I. Waterman, H. Booy. Anal. Chim. Acta, **7**, 277, 1952 (удельная дисперсия и рефракция насыщенных углеводородных смесей).
66. C. C. Martin, A. Sankin. Anal. Chem, **25**, 208, 1953 (определение ароматических и нафтеновых колец в ароматике нефтяных фракций).

Refractometria în cercetarea naturii soluţiilor

67. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., 1940 (см. статью В. Я. Аносова «Рефрактометрия двойных жидких систем»).
68. В. Я. Аносов, С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа, гл. V, § 6, М.—Л., 1947.
69. А. Глазунов. Изв. СПб. политехн. инст., **21**, 291, 1914.
70. В. Я. Аносов. Изв. СФХА, **3**, 379, 454, 1926; **9**, 255, 1936.
71. Н. А. Пушин, П. Г. Матавуль и др. ЖОХ, **18**, 1573, 1948; Z. phys. Chem., **164**, 80, 1933; **162**, 415, 1932; **161**, 361, 1932; **158**, 290, 1932.
72. G. Spacu, E. Popper. Bull. Soc. Sci. Cluj, **7**, 400—520, 1933; **8**, 5—148, 1934; Z. phys. Chem. Abt. **B**, **25**, 460, 1934; **30**, 113, 1935; **35**, 233, 1937; **41**, 112, 1938; **52**, 117, 1942.
73. Н. Ф. Ермоленко, С. Я. Левитман. ЖОХ, **18**, 1567, 1948; **20**, 31, 1950; Изв. АН БССР, № 2, 121, 1951; № 3, 141, 1951.
74. Н. Ф. Ермоленко, А. И. Маккавеева. ЖОХ, **22**, 1741, 1952.
75. Б. В. Иоффе. ЖОХ, **23**, 190, 1953; ДАН СССР, **86**, 713, 1952; **87**, 763, 1952; **93**, 851, 1953; **97**, 855, 1954; ЖФХ, **29**, 877, 1955.
76. K. Fajans и сотр. Рефрактометрические исследования, сообщение 55-е (последнее), Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 3023, 1942; см. также сообщения: 51-е — Z. phys. Chem., **B34**, 82, 1936; 14-е — Z. phys. Chem., **A147**, 241, 1930; 9-е — Z. phys. Chem., **BI**, 427, 1928; 5-е — Z. Elektrochem., **34**, 1, 1928; 3-е — Trans. Far. Soc., **23**, 357, 1927; 1-е — Z. f. Physik, **23**, 1, 1924.
77. K. Fajans, O. Johnson. Trans. Elektrochem. Soc., **82**, 273, 1942 (обзор по степени диссоциации сильных электролитов).
78. А. И. Бродский. Современная теория электролитов. ОНТИ, 1934, стр. 228—239.
79. А. И. Бродский. Усп. хим., **1**, 712, 1932; Trans. Far. Soc., **33**, 256, 1937.
80. А. И. Бродский с сотр. ЖФХ, **7**, 859, 1936; **8**, 890, 1936.
81. А. И. Бродский, Ж. М. Шершевер, А. С. Филиппова. Труды Днепропетровского хим.-технол. инст., **1938**. 3.
82. А. И. Бродский, К. Фаянс (дискуссия), Phys. Z. d. Sowjetunion, **5**, 153—168, 1934.
83. C. J. F. Böttcher. Rec. trav. chim., **65**, 39, 1946.

Folosirea refracţiei şi dispersiei moleculare pentru stabilirea structurii combinaţiilor organice

84. В. Хюккель. Теоретические основы органической химии, т. II. Госхимиздат, 1936 (см. также седьмое немецкое издание 1954 г.).
85. Р. Креман, М. Пестемер. Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, гл. VII и VIII, ОНТИ, 1939.
86. В. М. Татевский. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, гл. IV, изд. МГУ, 1953.

87. F. Eisenlohr. Spektrochemie organischer Verbindungen, Stuttgart, 1912.
88. F. Henrich. Theorien der organischen Chemie, Braunschweig, 1924.
89. E. Hückel. Z. phys. Chem., **A163**, 67, 1932 (критика системы удельных экзальтаций).
90. K. Auwers. Z. phys. Chem., **A164**, 44, 1933 (о значении удельных экзальтаций).

Folosirea refracției moleculare la stabilirea structurii combinațiilor anorganice

91. К. Фаянс. Успехи физ. наук, **5**, 294, 1925 (деформация электронных оболочек и ее влияние на свойства солеобразных соединений).
92. Ван-Аркель и де-Бур. Химическая связь с электростатической точки зрения, гл. IV. ОНТИ, 1935.
93. K. Fajans, G. Joos. Z. Phys., **23**, 1, 1924 (рефракции ионов и молекул в свете строения атома).
94. И. Г. Мургулеску, Э. Лациу. Хим. журнал, **3**, 25, 1954 (новая система ионных рефракций).
95. М. М. Якшин. Изв. сектора платины, **21**, 146, 1948 (о рефракции комплексных соединений платины; понятие о координатных рефракциях).
96. Г. Б. Бокий. Вестник МГУ, **№ 11**, 155, 1948 (о рефракции комплексных соединений платины; рефрактометрическое определение конфигурации).
97. Г. Б. Бокий, С. С. Бацанов. Вестник МГУ, **№ 2**, 147, 1952; **№ 9**, 89, 1952, **№ 10**, 87, 1954; **№ 12**, 75, 1954; Изв. АН, ОХН, 1955, 193 (рефрактометрический метод определения строения комплексных соединений).
98. Г. Б. Бокий. Труды инст. кристаллографии АН СССР, **№ 10**, 197, 1954 (кристаллооптические исследования комплексных соединений платины и кобальта).

Folosirea relației dintre constantele refractometrice și alte proprietăți fizice

99. C. J. F. Böttcher. Theory of Electric Polarisation, Elsevier C°, 1952.
100. Ч. Ф. Смайс. Определение дипольных моментов. Физические методы органической химии, т. III, гл. XXI. Изд. иностр. лит. М., 1954.
101. П. Дебай. Полярные молекулы. ГНТИ, 1931.
102. L. Onsager. Journ. Amer. Chem. Soc., **58**, 1486, 1936 (теория внутреннего поля в диэлектриках; ревизия формулы Лорентц—Лоренца).
103. C. J. F. Böttcher. Physica, **6**, 59, 1939 (вычисление дипольных моментов из данных для чистой дипольной жидкости).
104. A. P. Altschuller. Journ. Phys. Chem., **57**, 538, 1953 (упрощенная формула для определения дипольных моментов углеводородов).
105. J. Wasastjerna. Soc. Sci. Fennica Commentationes phys.-math. I. № 37, 1923 (вычисление радиусов ионов с помощью рефрактометрических данных).
106. E. Kordes. Z. phys. Chem., **B44**, 249, 327, 1939; **48**, 91, 1940; Naturwiss., **39**, 488, 1952; Z. Elektrochemie, **59**, 551, 927, 932, 1955 (зависимость между размерами ионов, междуатомными расстояниями и молекулярной рефракцией).
107. C. J. F. Böttcher. Rec. trav. chim., **62**, 325, 1943; **65**, 14, 19, 1946, **66**, 720, 1947 (вычисление поляризуемости и радиусов молекул и ионов).
108. C. J. F. Böttcher. Th. G. Scholte. Rec. trav. chim., **70**, 209, 1951 (поляризуемости и радиусы ионов в растворах).
109. Th. G. Scholte, F. C. de Vos. Rec. trav. chim., **72**, 625, 1953 (определение эффективных радиусов нормальных парафиновых углеводородов).

Scanned with OKEN Scanner

110. M. M. Самыгин. ЖФХ, **9**, 929, 1937 (определение теплот сгорания по показателям преломления).
111. M. M. Самыгин. ЖФХ, **11**, 228, 1938 (определение теплоемкостей по показателям преломления).
112. M. M. Самыгин. ЖФХ, **10**, 455, 1937 (определение поверхностного натяжения по показателю преломления). См. также H. P. Meissner, A. S. Michaelis. Ind. Eng. Chem., **41**, 2782, 1949.
113. M. M. Самыгин. ЖФХ, **11**, 325, 1938; R. Livingston. J. Phys.-Chem., 46, 341, 1942 (соотношения между молекулярной рефракцией, температурой кипения и критической температурой).
114. S. W. Wan. J. Phys. Chem., **45**, 903, 1941 (определение критической температуры по показателю преломления).
115. R. T. Lagemann, W. S. Dunlar. J. Phys. Chem., **49**, 428, 1945. (соотношение между скоростью звука и молекулярной рефракцией).
116. R. T. Lagemann. Journ. Amer. Chem. Soc., **67**, 498, 1945, (связь между вязкостью и показателем преломления).
117. M. M. Самыгин. ЖФХ, **8**, 845, 1936 (определение молекулярного веса по рефрактометрическим данным).
118. E. L. Warrick. Journ. Amer. Chem. Soc., **68**, 2455, 1946 (определение молекулярного веса полисилоксанов по удельной рефракции).
119. G. J. Dienes. Journ. Appl. Phys., **18**, 848, 1947 (определение молекулярного веса полиэтиленгликолей по удельной рефракции).
120. G. Austerweil, J. Wettly. Bull. Soc. Chim., **1950**, 1125 (соотношение между дисперсией и молекулярным весом полигликолей).
121. M. M. Самыгин. ЖФХ, **8**, 839, 1936; ЖПХ, **12**, 539, 1939 (применение соотношений между рефрактометрическими константами и другими свойствами в органическом анализе).
122. S. Joshi, G. Tuli. J. Chem. Soc., **1951**, 837 (рефрахор).

Sursele datelor pentru tabele

1. L. W. Tilton, J. R. Taylor. Journ. Res. Nat. Bur. of Standards, **20** 419, 1938.
2. A. F. Forziati. Journ. Res. Nat. Bur. Stand., **44**, 373, 1950.
3. J. P. Wibaut, Hoog, Langedijk, Overhoff, Smittenberg. Rec. trav. chim., **58**, 329, 1939.
4. W. Haines, R. Helm., C. Bailey, J. Ball. J. Phys. Chem., **58**, 270, 1954.
5. J. Timmermans. Physico-chemical constants of pure organic compounds, N. Y. 1950.
6. A. Г. Дорошевский. Исследование в области водно-спиртовых растворов, M., 1911.
7. L. F. Hoyt. Ind. Eng. Chem., **26**, 329, 1934.
8. E. T. Fogg, A. N. Hixon, A. R. Thompson. Anal. Chem., **27**, 1609, 1955.
9. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemiche Tabellen 5. Aufl. Bd. II, 1923.
10. Б. B. Иоффе. ЖПХ, **26**, 397, 1953.
11. И. H. Бушмакин и сотр. ЖОХ, **21**, 1197, 1951; ЖПХ, **26**, 1258, 1268, 1953.
12. G. J. Östling. J. Chem. Soc., **101**, 457, 1912.
13. C. B. Лебедев. Исследования в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов, СПб., 1913 (Жизнь и труды, стр. 123, ОНТИ, 1938).
14. Б. A. Казанский, M. Ю. Лукина. Изв. AH CCCP, OXH, № 2, 314, 1952.

15. L. Ruzicka, H. A. Boekenoogen. Helv. Chim. Acta, **14,** 1319, 1931.
16. K. N. Campbell, S. L. Eveslage. Journ. Amer. Chem. Soc., **67,** 1851, 1945.
17. C. F. Hennion, T. F. Banigan. Journ. Amer. Chem. Soc., **68,** 1381, 1946.
18. Р. Я. Левина, В. В. Ершов, Ю. С. Шабаров. ЖОХ, **23,** 1104, 1953.
19. N. A. Milas, D. M. Surgenor, L. H. Perry. Journ. Amer. Chem. Soc., **68,** 1617, 1946.
20. G. Schiemann. Z. phys. Chem, **A156,** 397, 1931.
21. Фаулер, Гамильтон и др. Сб. «Химия фтора», **1,** 65, 1948.
22. F. Eisenlohr. Z. phys. Chem, **75,** 603, 1910.
23. E. Schjanberg. Z. phys. Chem., **A172,** 206, 1935.
24. A. Karvonen. Ann. Acad. scient. Fennicae, Ser. A, **5,** N° 6, 1914.
25. K. Auwers. Ber., **60,** 2127, 1927.
26. K. Auwers. Z. phys. Chem., **A147,** 436, 1930.
27. W. Jones, W. Davies, W. Dyke. J. Phys. Chem., **37,** 594, 1933.
28. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, **1948,** 219.
29. К. И. Кузьмин, Г. Камай. ЖОХ, сб. 1, 223, 1853.
30. R. Boudet, R. Ramboud. Bull. Soc. Chim., **1948,** 793.
31. A. I. Vogel. Journ. Chem. Soc., **1948,** 1833.
32. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. Jeffery, J. Leicester. J. Chem. Soc., **1952,** 514.
33. A. I. Vogel, W. T. Cresswell, J. Leicester. J. Phys. Chem., **58,** 174, 1954.
34. Б. В. Иоффе. ЖОХ, **25,** 902, 1955.

Scanned with OKEN Scanner

Index alfabetic de nume proprii

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Index alfabetic pentru bibliografie

Index alfabetic

Tabla de materii

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

Capitolul IX. Interferometrul de laborator Zeiss

Tabele îndreptare

Traducere: Ing. Petcov N.
Controlul traducerii: Ing. Schertzer I.

Responsabil de carte: Ing. Tutoveanu A.
Tehnoredactor: Negreanu B.
Corector responsabil: Bălăiţă C.

Dat la cules 15. 08. 58. Bun de tipar 22. 10. 58. Hîrtie semivelină de 65g/m² 61×86/16. Coli editoriale 13,76. Coli de tipar 14,50 Planşe — Comanda S 4477 A 07091 E 17865
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari 535.3:54
Indicele de clasificare pentru bibliotecile mici 535

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică 4 Bucureşti R.P.R

69

Scanned with OKEN Scanner

E R A T A *)

Pag.	Rînd	În loc de	Se va citi
7	15—16	precizia absolută a măsurătorilor	precizia măsurătorilor
21	4 jos	în chimia organică	în chimie
25	14 jos	eroarea este de	eroarea la determinarea lui n este de
28	13 jos	stabile (nedisociate)	stabile (nedisociate termic)
60	5 jos	pînă la $\pm 3\cdot10^{-5}$	pînă la $\pm 1{,}5\cdot10^{-5}$
62	7	1,55 — 1,70	1,46 — 1,73
62	8	1,65 — 1,79	1,54— 1,79
89	în legenda fig. 35	*22* — cuvă pentru determinarea lichidelor	*22* — cuvă pentru determinarea indicelui de refracție a lichidelor
101	12	$\cdot\, 10^{-4}\, S - 2\cdot10^{-7}\, S_2$	$\cdot\, 10^{-4}\, S - 2\cdot10^{-7}\, S^2$
102	4 jos	(1874)	(1869)
139	col. 1, 2 jos	33—3	33,3
143	în tabelă col. 4	2,24	2,44
199	col. 3, 9	2,646	2,546
203	tabela XX col. 2, 9	1,78	1,83

*) În erată s-au trecut și corecturile trimise de autor după imprimarea cărții.

c. 819 — Refractrometrie

Scanned with OKEN Scanner